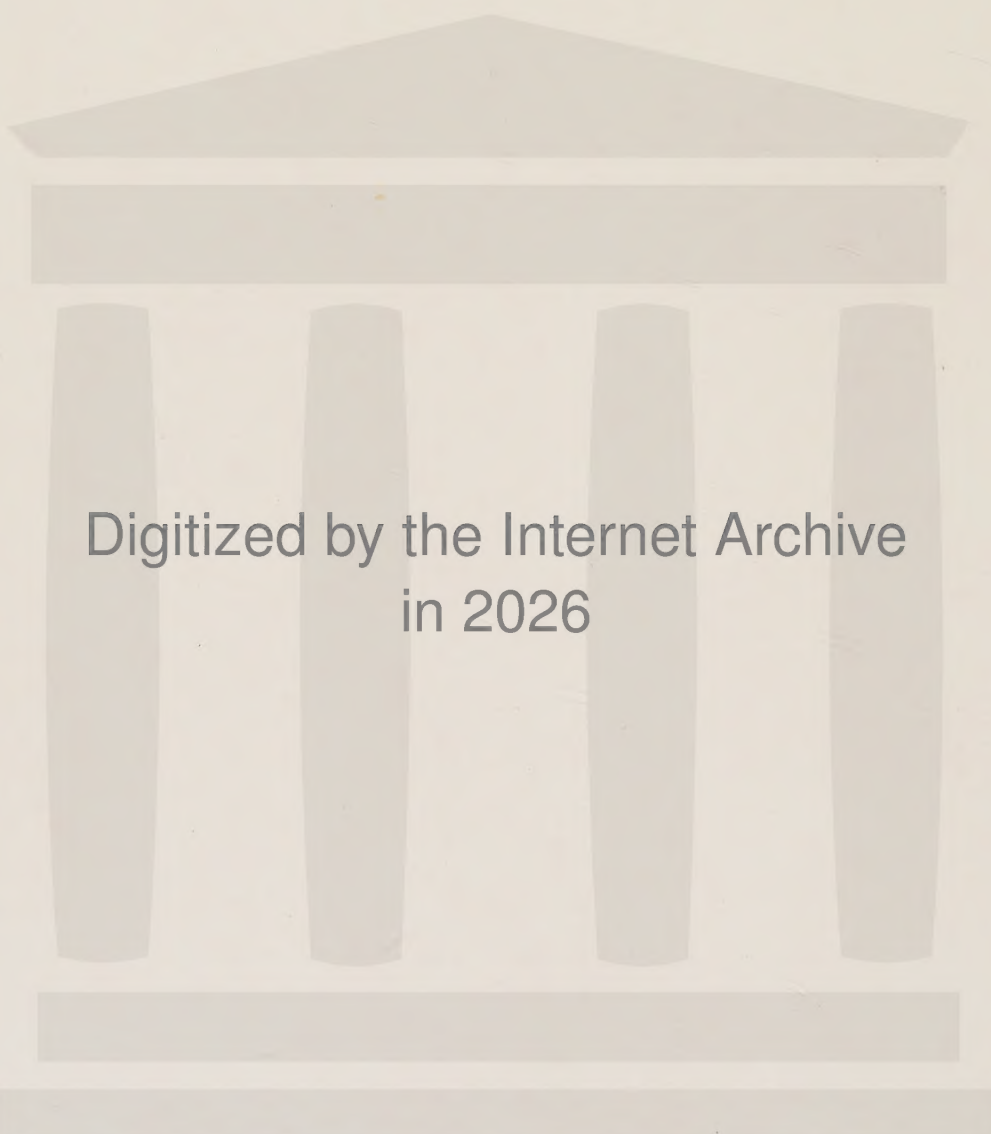


U Heinz

Frankfurt u. 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0020

Zur Theorie der elektronischen Anregungen
bei der Streuung sehr schwerer Ionen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

Ulrich Heinz

aus

Waldmichelbach

Institut für theoretische Physik der Universität
Frankfurt am Main

Januar 1980

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main.

Dekan:	Prof. Dr. W. Martienssen
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. W. Greiner
Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Greiner
Zweitgutachter:	Prof. Dr. R. Dreizler

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1980



Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Motivation	6
II. Quantenmechanische Formulierung des Problems	11
II.1 Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems	12
II.2 Die Wellenfunktion	16
II.3 Die switching function	21
II.4 Die Bwgl. für die Relativbewegung der Kerne	25
II.5 Transformation auf rotierende Koordinaten	31
III. Semiklassische Näherung der Kernbewegung	36
III.1 Die WKB-Näherung	36
III.2 Die zeitabhängigen gekoppelten Kanalgleichungen	40
III.3 Vergleich mit der PSS-Theorie	43
III.4 Der Wirkungsquerschnitt in der WKB-Näherung	47
IV. Ankopplung an das Strahlungsfeld	49
IV.1 Formulierung in zweiter Quantisierung	49
IV.2 Lösung der Bewegungsgleichung für das Elektronenfeld	53
V. Die Beschreibung von Kontinuumselektronen	57
V.1 Die Basis für die Kontinuumselektronen	59
V.2 Die modifizierten gekoppelten Kanalgleichungen	64
V.3 Untersuchung der Zusatzkopplungen	70
V.4 Wie vollständig ist die Basis $\{\varphi_m\}$?	80
V.5 Die Berechnung von Elektronenspektren	84
VI. Die switching function	92

Inhaltsverzeichnis

VII. Die K-Loch-Erzeugung in Pb-Cm-Stößen	96
VII.1 Das Verhalten der Translationsmatrixelemente	98
VII.2 Die K-Loch-Amplitude in Blei-Curium-Stößen	112
VII.3 Darf man die Matrixelemente künstlich abschneiden?	115
VIII. Zusammenfassung	120
IX. Anhang	123
A. Der Hamiltonoperator (II.1.4)	123
B. Der transformierte Hamiltonoperator $H'(\underline{r}, \underline{R})$	125
C. Transformation auf rotierende Koordinaten	127
D. Gültigkeit der halbklassischen Näherung	131
E. Berechnung der Matrixelemente $\vec{A}_{mn}$	135
F. Verhalten der korrigierten Matrixelemente für $R \rightarrow \infty$	139
X. Literatur	142

Abstract

The origin and importance of electron translation effects within a molecular description of electronic excitations in heavy ion collisions is investigated. First a fully consistent quantum mechanical description of the scattering process is developed; the electrons are described by relativistic molecular orbitals, while the nuclear motion is approximated nonrelativistically. Leaving the quantum mechanical level by using the semiclassical approximation for the nuclear motion, a set of coupled differential equations for the occupation amplitudes of the molecular orbitals are derived. In these coupled channel equations the spurious asymptotic dynamical couplings are corrected for by additional matrix elements stemming from the electron translation. Hence a molecular description of electronic excitations in heavy ion scattering has been achieved, which is free from the spurious asymptotic couplings of the conventional perturbed stationary state approach.

The extension of the formalism to a second quantized version of the theory is given. The importance of electron translation effects for continuum electrons and positrons is investigated. To this end an algorithm for the description of continuum electrons is proposed, which for the first time should allow for the calculation of angular distributions for δ -electrons.

Finally the practical consequences of electron translation effects are studied by calculating the corrected coupling matrix elements for the Pb-Cm-system and comparing the corresponding K-vacancy probabilities with conventional calculations. We critically discuss conventional methods for cutting off the coupling matrix elements in coupled channel calculations.

I. Einleitung und Motivation

Durch die Entwicklung von Beschleunigern für sehr schwere Ionen (wie z. B. des UNILAC bei der GSI in Wixhausen) wurde in den vergangenen Jahren eine detaillierte Erforschung der physikalischen Vorgänge innerhalb der Atomhüllen bei der Streuung von Ionen großer Masse ermöglicht. Diese sind aus folgenden Gründen von besonderem Interesse:

(a) In Ionen mit hoher Kernladungszahl sind die inneren Elektronen sehr stark gebunden, entsprechend nahe am Kern lokalisiert und bewegen sich deshalb fast mit Lichtgeschwindigkeit. Deshalb testen solche Experimente das Verhalten hochrelativistischer Elektronen, also die Dirac-Gleichung, in einem Bereich, wo man nicht mehr nichtrelativistisch entwickeln kann.

(b) Wegen dieser im Vergleich zur Geschwindigkeit der Ionenkerne hohen Umlaufgeschwindigkeit der inneren Elektronen verhalten sich diese bei der Annäherung der beiden Kerne in guter Näherung adiabatisch, d. h. sie bilden während des Stoßes Molekülorbitale um die Zentren der beiden Kerne aus [1-3]. Man hat in Streuexperimenten mit schweren Ionen Signaturen für die tatsächliche Ausbildung solcher Molekülorbitale gefunden (molekulare Röntgenstrahlung [4-9]).

(c) Bei Streuexperimenten knapp unterhalb der Coulombbarriere kommen die Kerne so nahe zusammen, daß sich sozusagen ein Quasiatom mit der Summe der beiden Kernladungen, $Z = Z_A + Z_B$, ausbildet. Bei Uran-Uran-Stößen ist diese Gesamtladung $Z = 184$ so groß, daß nach der Dirac-Theorie die K-Schale des Quasiatoms in die Dirac-See eintaucht, also eine Bindungsenergie $> 2m_e c^2$ besitzt [10-13]. Wurde die K-Schale zu Beginn des Stoßes oder in einem vorhergehenden Stoß ionisiert, so kann die eingetauchte leere K-Schale ohne Energieaufwand durch zwei Elektronen aus dem negativen Energiekontinuum besetzt werden. Die beiden entstehenden Löcher in der Dirac-See werden als freie Positronen emittiert. Dieser Prozeß wurde "spontaner Zerfall des Vakuums" [12] genannt, weil der ansonsten stabile Zustand $|\text{Kern}(Z) + \text{keine Elektronen}\rangle$ für $Z > 173$ spontan in den neuen, stabilen Zustand $|\text{Kern}(Z) + 2 \text{ lokalisierte K-Elektronen}\rangle$ übergeht.

tronen) unter Emission zweier freier Positronen übergeht. Um die Existenz dieses Zerfalls des Vakuums zu beweisen, müßte man diese spontan erzeugten Positronen nachweisen.

Gerade dieser letzte Punkt ist eines der wesentlichen Ziele bei der Streuung von schweren Ionen, insbesondere von Transuranen. Durch die Dynamik des Streuprozesses treten allerdings eine Menge konkurrierender positronenerzeugender Prozesse auf, die durch die Zeitabhängigkeit des Problems induziert werden [13-15]. Deshalb erfordert der Nachweis der spontanen Positronen eine genaue quantitative Kenntnis der induzierten Prozesse. Zu diesem Zweck sind in den vergangenen Jahren umfangreiche Rechnungen unternommen worden, die die Berechnung aller Anregungen der Elektronenhülle [13,16,17] (auch unter Einbeziehung der Strahlungsübergänge [9,18,19]) erlauben durch Lösen eines Satzes gekoppelter Differentialgleichungen für die Amplituden der einzelnen Zustände, in welchen sich die Elektronenhülle befindet.

Um zu diesen Differentialgleichungen für die Elektronenhülle zu gelangen, muß man zunächst die Bewegung der Kerne abkoppeln. Dies geschieht üblicherweise [20] durch eine Näherung, bei der man die Rückwirkung der elektronischen Anregungen vernachlässigt und diese durch eine klassische Bahn $\underline{R}(t)$ (z. B. Rutherfordhyperbel) ersetzt. Die Abhängigkeit der Elektronenwellenfunktionen vom Abstand der beiden Kerne kann dann über diese klassische Bahn in eine Zeitabhängigkeit umgeschrieben werden. Entwickelt man die Elektronenwellenfunktion zu jedem Zeitpunkt t nach Zuständen des adiabatischen Zweizentrendiracoperators zum Kernabstand $R(t)$:

$$\psi(\underline{r}, t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}(t)) e^{-i/\hbar \int_0^t \epsilon_n(R(t')) dt'} \quad (\text{I.1})$$

$$\hat{H}_{TC}(\underline{r}, \underline{R}(t)) \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}(t)) = \epsilon_n(R(t)) \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}(t)) \quad (\text{I.2})$$

und setzt dies in die Bewegungsgleichung für das Elektronenfeld

$$i/\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\underline{r}, t) = \hat{H}_{TC}(\underline{r}, t) \psi(\underline{r}, t)$$

ein, so erhält man ein System gekoppelter Kanalgleichungen für die Amplituden $a_n(t)$ [20]:

$$\begin{aligned} \dot{a}_n(t) &= - \sum_m \langle \varphi_n | \frac{d}{dt} | \varphi_m \rangle e^{i/\hbar \int_0^t [\epsilon_n(t') - \epsilon_m(t')] dt'} a_m(t) = \\ &= - \sum_m \langle \varphi_n | \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{i}{\hbar} \omega_y \cdot \hat{J}_y | \varphi_m \rangle e^{i/\hbar \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt'} a_m(t) \quad (I.3) \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die $\frac{d}{dt}$ -Operation über die klassische Trajektorie $\underline{R}(t)$ durch eine radiale Kopplung $\dot{R} \frac{\partial}{\partial R}$ und eine Rotations- oder Corioliskopplung $\frac{i}{\hbar} \omega_y \cdot \hat{J}_y = \frac{i}{\hbar} \frac{\underline{J}_y}{\mu R^2} \hat{J}_y$ ausgedrückt haben. ($\underline{J}$ ist der klassische Gesamtdrehimpuls aus Kernbewegung und Elektronenspin, $\hat{J}_y$ ist die Komponente des elektronischen Drehimpulsoperators senkrecht zum internuklearen Abstand $\underline{R}$, in dessen Richtung die z-Achse gelegt wurde). Aus den gekoppelten Gleichungen (I.3) kann man $|a_n(\infty)|^2$ berechnen, d. h. die Wahrscheinlichkeit, die Elektronen nach dem Stoß im Zustand $\varphi_n(\underline{r}, R \rightarrow \infty)$ (der für gebundene Elektronen ein Produkt atomarer Zustände $\varphi_{n_A}(\underline{r}_A) \varphi_{n_B}(\underline{r}_B)$ ist) zu finden.

Leider hat diese allgemein benutzte Methode einen Nachteil: in Gl. (I.3) wird $\dot{a}_n(t \rightarrow \infty)$ nicht Null, weil die Radial- und Corioliskopplungen auch noch asymptotisch vorhanden sind. Diese Kopplungen sind offensichtlich unphysikalisch, da für große R die Wechselwirkung zwischen den Ionen verschwindet. Die Ursache für die in dieser Formulierung auftretenden spuriosen Kopplungen wurde schon vor über 20 Jahren von Bates und McCarroll [21] gefunden. Wie wir später im Detail sehen werden, liegt sie begründet in der Art, wie man hier die Kernbewegung abgekoppelt hat. Anschaulich kann man den Grund an dieser Stelle so verstehen, daß die adiabatischen molekularen Zustände φ_n aus (I.2) zu festgehaltenem Kernabstand R bestimmt werden und sich deshalb asymptotisch nicht mit den auseinanderfliegenden Kernen mitbewegen. Bates und McCarroll korrigierten deshalb asymptotisch die Wellenfunktionen φ_n , indem sie sie mit einem sogenannten Translationsfaktor $e^{\pm i/\hbar m_0 \frac{\underline{V}}{2} \cdot \underline{r}} e^{-i/\hbar \int_0^t \frac{m_0}{2} (\frac{\underline{V}}{2})^2 dt'}$ multiplizierten, wobei $\underline{V}$ die asymptotische Relativgeschwindigkeit $\dot{\underline{R}}$ der Kerne ist

und $\int_0^t \frac{m_0}{2} \left(\frac{V}{c} \right)^2 dt'$ eine Korrektur in der Energie des Zustands aufgrund der kinetischen Energie des Elektrons aus der Translationsbewegung darstellt. Diese Korrektur brachte die spuriosen Kopplungen asymptotisch zum Verschwinden, zerstörte jedoch die Orthogonalität der Elektronenbasis. Der Grund dafür wurde bald [22] darin erkannt, daß man in der modifizierten Basis jedes Elektron für alle Zeiten einem Kern zuordnete und ihm für alle Zeiten dessen asymptotische Translationsbewegung zuschrieb. Dies ist bestimmt falsch im molekularen Bereich, wo die atomaren Orbitale stark überlappen und eine solche Zuordnung sinnlos wird. Schneidermann und Russek [22] versuchten, diese Schwierigkeit zu überwinden, indem sie eine "switching function" $f(\underline{r}, \underline{R})$ einführten, die als eine Art Mitföhrkoeffizient interpretiert werden kann und asymptotisch die Werte ± 1 annimmt, je nachdem, ob das Elektron mit dem Kern A oder B läuft, im molekularen Bereich dagegen sich dem Wert 0 nähert. Ihr Ansatz endete also mit der Verwendung einer Basis $\varphi_m(\underline{r}, \underline{R}) e^{i \frac{1}{2} f(\underline{r}, \underline{R}) m_0 \frac{V}{c} \cdot \underline{r}_m}$ anstelle der molekularen Basis $\varphi_m(\underline{r}, \underline{R}) \exp(-i \frac{1}{2} \int_0^t \epsilon_m dt')$.

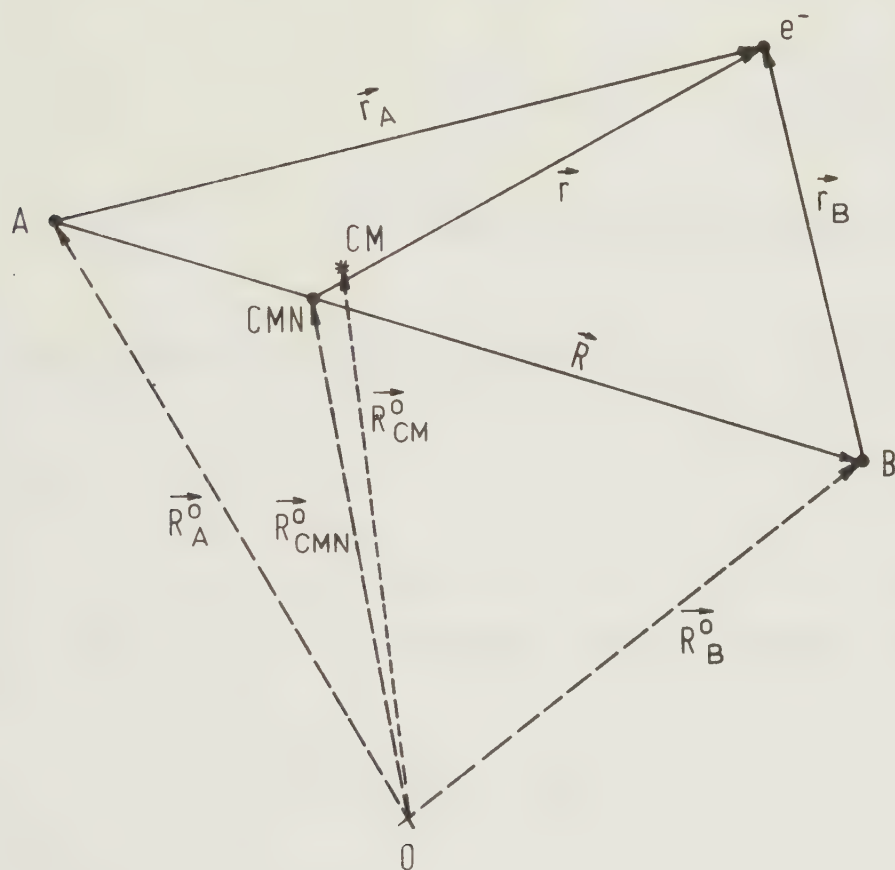
Damit diese Korrekturen nicht als "Kosmetik" erscheinen, wünscht man sich eine saubere Begründung dieser klassischen Faktoren aus einer quantenmechanischen Behandlung dieses Problems. Überdies sind Auswirkungen dieser Translationseffekte auf das Strahlungsfeld (also beim Ankoppeln von Strahlungsübergängen zwischen den molekularen Zuständen) wohl nur richtig zu erkennen, wenn man eine stichhaltige quantenmechanische Fundierung zur Verfügung hat, aus der dann durch semiklassische Näherung der Kernbewegung ähnliche gekoppelte Differentialgleichungen abgeleitet werden, wie sie oben angegeben worden sind. Als ein weiteres Problem kann dabei geklärt werden, inwieweit bei der Ionisation, d. h. bei der Einbeziehung von Kontinuumszuständen, der Begriff der Translationsfaktoren eine Rolle spielt bzw. überhaupt noch sinnvoll ist.

Für nichtrelativistische Elektronen wurde eine quantenmechanische Formulierung des Problems von Thorson und Delos [23] angegeben. Diese in sich schlüssige Behandlung soll im II. Kapitel referiert und auf die relativistische Beschreibung der Elektronen erweitert werden. Im III. Kapitel soll dann daraus durch halbklassische Näherung der Kernbewegung

ein neuer, korrigierter Satz von gekoppelten Kanalgleichungen abgeleitet werden, der die Translationseffekte beinhaltet. Im IV. Kapitel diskutiere ich die Ankopplung an das Strahlungsfeld (Strahlungsübergänge und Effekte vom Magnetfeld) im Licht der neuen Formulierung. Kapitel V beschäftigt sich sodann mit der Behandlung der Kontinuumsselektronen; es wird ein Formalismus entwickelt, der es erstmals erlaubt, Winkelverteilungen von δ -Elektronen in Stößen von sehr schweren Ionen zu berechnen. In Kapitel VI schließlich wird die switching-function, die die Struktur der Translationseffekte wesentlich bestimmt, näher untersucht. In einem abschließenden VII. Kapitel werden numerische Ergebnisse bezüglich des praktischen Effekts der Translationsmatrixelemente präsentiert.

II. Quantenmechanische Formulierung des Problems

Es gilt, ein System aus zwei Kernen der Massen $M_A, M_B \ll M_A$ und Ladungen Z_A, Z_B und Z' Elektronen zu beschreiben. Ich werde zunächst die Koordinaten und Massen definieren, die im Folgenden von Bedeutung sind. Ein Teil der Koordinaten ist in der folgenden Abbildung veranschaulicht:



Die mathematischen Definitionen werden in den Tabellen auf den folgenden Seiten zusammengefaßt.

Mit der Massenasymmetrie λ sind folgende nützliche Relationen verknüpft: definieren wir $f_A = -1$, $f_B = 1$, so gilt:

$$\frac{1+\lambda}{2} = \frac{M_A}{M_A+M_B} = \frac{\mu}{M_B} = f_B \frac{f_B+\lambda}{2} \quad (a)$$

$$\frac{1-\lambda}{2} = \frac{M_B}{M_A+M_B} = \frac{\mu}{M_A} = f_A \frac{f_A+\lambda}{2} \quad (b) \quad (II.0.1)$$

$$\frac{1-\lambda^2}{4} = \frac{\mu}{M_A+M_B} \quad (c)$$

II.1 Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems

Das Gesamtsystem wird beschrieben durch einen Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (II.1.1)$$

wobei die kinetische Energie nichtrelativistisch gegeben ist als Summe von kinetischer Energie der Schwerpunktsbewegung und Energie der Relativbewegung:

$$\hat{T} = \hat{T}_{CM} + \hat{T}_{rel} = \hat{T}_{CM} + \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + \sum_{i=1}^{Z'} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2(M_A+M_B)} \left(\sum_{i=1}^{Z'} \hat{p}_i \right)^2 \quad (II.1.2)$$

Hierbei sind $\hat{\underline{P}}$ und $\hat{\underline{p}}_i$ die zu den Koordinaten $\underline{R}$ und $\underline{r}_i$ konjugierten Impulsoperatoren. Für den Fall, daß die Elektronen als relativistische Spinorfelder beschrieben werden sollen, die Relativbewegung der Kerne jedoch weiterhin nichtrelativistisch ist, wollen wir uns nun überlegen, wie der Ausdruck zu ersetzen ist. Dazu wählen wir als Inertial-Bezugssystem das Schwerpunktssystem ($\underline{P}_{CM}^0=0$) und betrachten vollkommen klassisch

Massen

$$m_e$$

Ruhemasse des Elektrons

$$M_{A(B)}$$

Ruhemasse des Kerns A(B)

$$M_N = M_A + M_B$$

Gesamtmasse der Kerne

$$M_T = M_A + M_B + Z' m_e$$

Gesamtmasse des Systems

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

reduzierte Masse der Kerne

$$m = \frac{m_e \cdot M_N}{m_e + M_N}$$

molekulare reduzierte Masse
der Elektronen

$$m_A = \frac{m_e \cdot M_A}{m_e + M_A}$$

reduzierte Elektronenmasse
in Bezug auf Kern A

$$m_B = \frac{m_e \cdot M_B}{m_e + M_B}$$

reduzierte Elektronenmasse
in Bezug auf Kern B

$$\tilde{M}_{A(B)} = M_{A(B)} + Z'_{A(B)} m_e$$

Masse des Atoms A(B)
($Z'_A + Z'_B = Z'$)

$$\mu_{AB} = \frac{\tilde{M}_A \cdot \tilde{M}_B}{M_T}$$

reduzierte Masse der Atome

$$\mu_A = \frac{m_e (M_A + (Z'_A - 1) m_e)}{\tilde{M}_A}$$

reduzierte Elektronenmasse
in Bezug auf CMA

$$\mu_B = \frac{m_e (M_B + (Z'_B - 1) m_e)}{\tilde{M}_B}$$

reduzierte Elektronenmasse
in Bezug auf CMB

$$\lambda = \frac{M_A - M_B}{M_A + M_B} \geq 0$$

Massenasymmetrie der Kerne

Koordinaten

$$\underline{r}_i^\circ$$

KO des Elektrons i
im Laborsystem L

$$\underline{R}_{A(B)}^\circ$$

KO des Kerns A(B)
in L

$$\underline{R}_{CMN}^\circ = \frac{1}{M_N} (M_A \underline{R}_A^\circ + M_B \underline{R}_B^\circ)$$

KO des Massenzentrums
der Kerne (CMN) in L

$$\underline{R}_{CM}^\circ = \frac{1}{M_T} \left(M_A \underline{R}_A^\circ + M_B \underline{R}_B^\circ + m_e \sum_{i=1}^{Z'} \underline{r}_i^\circ \right)$$

KO des Massenzentrums
des Gesamtsystems (CM)
in L

$$\underline{R} = \underline{R}_B^\circ - \underline{R}_A^\circ$$

Relativkoordinate der
Kerne

$$\underline{r}_i = \underline{r}_i^\circ - \underline{R}_{CMN}^\circ$$

KO des Elektrons i
zum CMN

$$\underline{r}_{iA} = \underline{r}_i^\circ - \underline{R}_A^\circ$$

KO des Elektrons i
zum Kern A

$$\underline{r}_{iB} = \underline{r}_i^\circ - \underline{R}_B^\circ$$

KO des Elektrons i
zum Kern B

$$\underline{R}_{CMA(B)}^\circ = \frac{1}{\tilde{M}_{A(B)}} \left(M_{A(B)} \underline{R}_{A(B)}^\circ + m_e \sum_{i=1}^{Z'_{A(B)}} \underline{r}_i^\circ \right)$$

KO des Massenzentrums
des Atoms A(B)

$$\underline{R}_{AB} = \underline{R}_{CHB}^\circ - \underline{R}_{CHA}^\circ = \frac{\mu}{\mu_{AB}} \underline{R} + \frac{m_e}{\tilde{M}_B} \sum_{i=1}^{Z'_B} \underline{r}_i - \frac{m_e}{\tilde{M}_A} \sum_{j=1}^{Z'_A} \underline{r}_j$$

Relativkoordinate
der Atome

$$\tilde{\underline{r}}_{iA} = \underline{r}_i^\circ - \underline{R}_{CHA}^\circ = \underline{r}_i + \frac{1}{\tilde{M}_A} \left(\mu \underline{R} - m_e \sum_{j=1}^{Z'_A} \underline{r}_j \right)$$

KO des Elektrons i
zum CMA

$$\tilde{\underline{r}}_{iB} = \underline{r}_i^\circ - \underline{R}_{CHB}^\circ = \underline{r}_i - \frac{1}{\tilde{M}_B} \left(\mu \underline{R} + m_e \sum_{j=1}^{Z'_B} \underline{r}_j \right)$$

KO des Elektrons i
zum CMB

die Gesamtenergie des Systems ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung:

$$H_0 = \sqrt{M_A^2 c^4 + (\underline{P}_A^0)^2 c^2} + \sqrt{M_B^2 c^4 + (\underline{P}_B^0)^2 c^2} + \sum_i \sqrt{m_e^2 c^4 + (\underline{p}_i^0)^2 c^2} \quad (\text{II.1.3})$$

($\underline{P}_A^0$ ist der konjugierte Impuls zu $\underline{R}_A$, etc.)

Drücken wir dies durch die Größen $\underline{P}_{cm}=0, \underline{P}, \underline{p}_i$ aus und entwickeln nach den kleinen Größen $\frac{P^2/2\mu}{M_N c^2}$ und $\frac{m_e}{M_N}$, so erhalten wir nach der im Anhang A skizzierten Rechnung in niedrigster Ordnung in diesen Entwicklungsparametern

$$\begin{aligned} H_0 &= \underbrace{M_N c^2 + \frac{P^2}{2\mu}}_{H_{kin}^{nuc}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{Z'} \sqrt{m_e^2 c^4 + \underline{p}_i^2 c^2} + \frac{m_e}{M_N} \frac{(\sum_{i=1}^{Z'} \underline{p}_i)^2}{2m_e}}_{H_{kin}^{el}} = \\ &= H_{kin}^{nuc} + H_{kin}^{el} \end{aligned} \quad (\text{II.1.4})$$

Zur Beurteilung der Güte dieser Entwicklung halte man sich folgende Werte für Stöße an der Coulombbarriere vor Augen:

$$\frac{P^2/2\mu}{M_N c^2} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ (Proton-Proton)} \quad \sim 10^{-3} \text{ (Pb-Pb)}$$

$$\frac{m_e}{M_N} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ (Proton-Proton)} \quad \sim 10^{-6} \text{ (Pb-Pb)}$$

Man sieht hieran deutlich, daß für leichte Systeme Korrekturen der Ordnung $\frac{m_e}{M_N}$ wichtig sein können, während sie für schwere Systeme nur von der Größenordnung relativistischer Korrekturen für die Kernbewegung sind. Solange wir letztere nicht berücksichtigen, können wir für schwere Systeme alle Korrekturen $\sim \frac{m_e}{M_N}$ vernachlässigen.

Dem Ausdruck (II.1.4) sieht man sofort an, wie er zu quantisieren ist. Wenn wir die Relativbewegung der Kerne durch eine Schrödingerwellenfunktion und die Elektronen durch Dirac-Spinoren beschreiben, so erhalten wir ($\alpha^{(i)}, \beta^{(i)}$ wirken auf das Elektron i)

$$\hat{H}_0 - M_N c^2 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \sum_{i=1}^{z'} (\underline{\alpha}^{(i)} \cdot \hat{p}_i c + \beta^{(i)} m_0 c^2) + \frac{1}{2M_N} \left(\sum_{i=1}^{z'} \hat{p}_i \right)^2 \quad (\text{II.1.5})$$

(was wir auch aus (II.1.2) durch die Substitution $\hat{p}_i^2/2m_0 \rightarrow \underline{\alpha}^{(i)} \cdot \hat{p}_i c + \beta^{(i)} m_0 c^2$ bekommen hätten). Fügen wir nun noch die elektrostatische Wechselwirkung hinzu (Effekte durch Magnetfelder werden später behandelt), so nimmt der Hamiltonoperator im CM-System die Form an^{*)}:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 - M_N c^2 + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V^{AB}(R) + \\ &+ \left\{ \sum_{i=1}^{z'} [\underline{\alpha}^{(i)} \cdot \hat{p}_i c + \beta^{(i)} m_0 c^2 + V^{eA}(\underline{r}_i, \underline{R}) + V^{eB}(\underline{r}_i, \underline{R})] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2M_N} \left(\sum_{i=1}^{z'} \hat{p}_i \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{z'} V^{ee}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) \right\} = \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V^{AB}(R) + \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{rel}(\underline{r}, \underline{R}) \end{aligned} \quad (\text{II.1.6})$$

$\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{rel}(\underline{r}, \underline{R})$ ist der relativistische molekulare Hamiltonoperator für die Elektronen ($\underline{r}$ bezeichnet den Satz aller Elektronenkoordinaten $\underline{r}_i$). Er enthält als Korrektur zum Zweizentren-Diracoperator

$$\sum_{i=1}^{z'} [\underline{\alpha}^{(i)} \cdot \hat{p}_i c + \beta^{(i)} m_0 c^2 + V^{eA}(\underline{r}_i, \underline{R}) + V^{eB}(\underline{r}_i, \underline{R})]$$

neben der Elektron-Elektron-Wechselwirkung noch einen Term, der der Möglichkeit Rechnung trägt, daß sich die gesamte Elektronenwolke gegenüber dem Massenzentrum der Kerne bewegen kann. Dieser Term ist um einen

^{*)} (II.1.6) resultiert aus der ersten Ordnung einer S-Matrix-Entwicklung - Rückwirkungen der Wechselwirkung auf die kinetischen Energieteile durch effektive Massen der wechselwirkenden Teilchen und daraus resultierende Probleme bei der Definition des Schwerpunktes sind hier nicht berücksichtigt. Nur in dieser Näherung ist die Quantisierung nach (II.1.5) gerechtfertigt.

Faktor $\frac{m_0}{M_N}$ kleiner als die restliche kinetische Energie der Elektronen und sollte mit wachsender Zahl der Elektronen abnehmen, weil dann $\sum_1^Z \vec{p}_i$ klein wird auf Grund der Eigenschaft, daß die Elektronen um die Kerne lokalisiert sind. (Bei der Berücksichtigung freier Elektronen ist letzteres nicht mehr richtig, siehe Kapitel V.)

Die Relativbewegung der Kerne wird durch das Kern-Kern-Coulombpotential $V^{AB}(R)$ bestimmt.

Der Vollständigkeit wegen gebe ich hier noch die entsprechenden Ausdrücke für $\hat{H}_0$ an, wenn die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\underline{r}, R)$ durch die atomaren Koordinaten $\{\underline{R}_{AB}, \underline{r}_{iA}, \underline{r}_{iB}\}$ bzw. $\{\underline{R}_{AB}, \tilde{\underline{r}}_{iA}, \tilde{\underline{r}}_{iB}\}$ oder durch den Satz $\{\underline{R}_{AB}, \underline{r}_i\}$ ausgedrückt wird:

$$\hat{H}_0 - M_N c^2 = \frac{P_{AB}^2}{2\mu_{AB}} - \frac{(\sum_{i=1}^{Z_A} \vec{p}_{iA})^2}{2M_A} - \frac{(\sum_{i=1}^{Z_B} \vec{p}_{iB})^2}{2M_B} + \sum_{i=1}^{Z_A} (\alpha^{(i)} \cdot \vec{p}_{iA} c + \beta^{(i)} m_0 c^2) + \sum_{i=1}^{Z_B} (\alpha^{(i)} \cdot \vec{p}_{iB} c + \beta^{(i)} m_0 c^2) \quad (\text{II.1.7})$$

$$= \frac{P_{AB}^2}{2\mu_{AB}} - \frac{1}{2\tilde{M}_A} \left(\sum_{i=1}^{Z_A} \tilde{\vec{p}}_{iA} \right)^2 - \frac{1}{2\tilde{M}_B} \left(\sum_{i=1}^{Z_B} \tilde{\vec{p}}_{iB} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Z_A} (\alpha^{(i)} \cdot \tilde{\vec{p}}_{iA} c + \beta^{(i)} m_0 c^2) + \sum_{i=1}^{Z_B} (\alpha^{(i)} \cdot \tilde{\vec{p}}_{iB} c + \beta^{(i)} m_0 c^2) \quad (\text{II.1.8})$$

$$= \frac{P_{AB}^2}{2\mu_{AB}} + \frac{P_{AB}}{M_T} \cdot \left(\frac{1}{\tilde{M}_B} \sum_{i=1}^{Z_B} \vec{p}_i - \frac{1}{\tilde{M}_A} \sum_{i=1}^{Z_A} \vec{p}_i \right) - \frac{1}{2M_T} \left(\sum_{i=1}^Z \vec{p}_i \right)^2 + \sum_{i=1}^Z (\alpha^{(i)} \cdot \vec{p}_i c + \beta^{(i)} m_0 c^2) \quad (\text{II.1.9})$$

Die letzten beiden Ausdrücke stehen in nichtrelativistischer Näherung bereits in Ref. [24,25]. Man erhält (II.1.7) bis (II.1.9) direkt aus (II.1.5) über die Kettenregel, eine einfache, aber langwierige Rechnung, die hier nicht wiedergegeben werden soll.

II.2 Die Wellenfunktion

Das System aus den beiden Kernen A und B und den Z' Elektronen ist abgeschlossen; deshalb ist die Gesamtenergie erhalten, und das System wird durch eine Eigenfunktion zu $\hat{H}$ beschrieben:

$$\hat{H}(\underline{r}, \underline{R}) \Psi(\underline{r}, \underline{R}) = E \Psi(\underline{r}, \underline{R}) \quad (\text{II.2.1})$$

Diese Wellenfunktion enthält die Relativbewegung der Kerne und die Bewegung der Elektronen. Diese sind nicht unabhängig voneinander, sondern die Kernbewegung führt zu Anregungen in der Elektronenhülle, und letztere wirken wieder auf die Kernbahn zurück. Deshalb wird $\Psi(\underline{r}, \underline{R})$ eine Überlagerung aus Produkten von Elektronenzuständen $\phi(\underline{r}, \underline{R})$ mit Zuständen der Relativbewegung der Kerne $\chi(\underline{R})$ sein. Zum Beispiel kann man als Basis für die Elektronenbahnen Eigenzustände des molekularen Hamiltonoperators $\hat{H}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R})$ nehmen:

$$\hat{H}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R}) \phi_n(\underline{r}, \underline{R}) = \epsilon_n(\underline{R}) \phi_n(\underline{r}, \underline{R}) \quad (\text{II.2.2})$$

Für asymmetrische Systeme ($A \nrightarrow B$) gehen die gebundenen Zustände dieser molekularen Basis asymptotisch ($R \rightarrow \infty$) in Produkte von Wellenfunktionen über, die um den Kern A bzw. B lokalisiert sind [23]:

$$\phi_n(\underline{r}, \underline{R}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \phi_{n_A}(\tilde{r}_A) \cdot \phi_{n_B}(\tilde{r}_B) \quad (\text{II.2.3})$$

Für symmetrische Systeme haben die $\phi_n(\underline{r}, \underline{R})$ zusätzlich gute Parität, und eine geeignete Kombination von geraden Zuständen $\phi_n^g(\underline{r}, \underline{R})$ und ungeraden Zuständen $\phi_n^u(\underline{r}, \underline{R})$ hat dann die Produkteigenschaft (II.2.3) [23]. Diese Eigenschaft ist darin begründet, daß für $R \rightarrow \infty$ ein Elektron im Ion A nichts mehr vom Ion B spürt. Dies ist anders für Elektronen im Kontinuum: Kontinuumszustände zu fester Energie sind über den gesamten Raum "ausgeschmiert" und spüren immer das Potential beider Kerne. Deshalb

werden Kontinuumszustände nicht die Eigenschaft (II.2.3) haben. Dieses Problem werden wir später genauer diskutieren (siehe Kapitel V); zunächst jedoch wollen wir annehmen, wir hätten es mit gebundenen Zuständen eines asymmetrischen Systems zu tun, d. h. (II.2.3) sei erfüllt. (Die Verallgemeinerung auf symmetrische Systeme ist dann ein trivialer Schritt).

Wenn wir die Wellenfunktion $\Psi(\underline{r}, R)$ nach der molekularen Basis $\varphi_n(\underline{r}, R)$ entwickeln (Born-Oppenheimer-Näherung), so erhalten wir

$$\Psi(\underline{r}, R) = \sum_n \chi_n(R) \varphi_n(\underline{r}, R) \quad (\text{II.2.4})$$

$\chi_n(R)$ enthält dann den Einfluß der Relativbewegung der Kerne. Aus dieser Entwicklung erhält man durch Herausprojizieren der molekularen Zustände φ_n einen Satz von Differentialgleichungen für die $\chi_n(R)$, aus welchen man durch halbklassische Näherung dann die gekoppelten Kanalgleichungen (I.3) ableitet. Diese Methode, "perturbated stationary state (PSS) method" genannt, führt also genau zu den spuriosen langreichweitigen Kopplungen, die wir bereits in der Einleitung erwähnt haben. Anhand der Entwicklung (II.2.4) kann man jedoch den Grund dafür noch einmal anders als in der Einleitung formulieren: Aus der Struktur des Hamiltonoperators (II.1.6) erkennt man, daß für $R \rightarrow \infty$, d. h. wenn die Wechselwirkung V^{AB} verschwindet, die $\chi_n(R)$ Eigenfunktionen zu $\frac{\hat{p}^2}{2\mu}$, d. h. ebene Wellen mit gutem Impuls $\underline{p}$ werden:

$$\chi_n \xrightarrow[R \rightarrow \infty]{} e^{i/\hbar \underline{p} \cdot \underline{R}} \quad (\text{II.2.5})$$

Dies ist aber nicht das physikalische Verhalten, das man erwartet. Für große Abstände sollten nämlich die χ_n die Relativbewegung zweier Atome beschreiben, d. h. Eigenfunktionen des zum interatomaren Abstand $\underline{R}_{AB}$ konjugierten Impulses $\hat{\underline{p}}_{AB}$ sein:

$$\chi_n \xrightarrow[R \rightarrow \infty]{} e^{i/\hbar \underline{p}_{AB} \cdot \underline{R}_{AB}} \quad (\text{II.2.6})$$

Offenbar ist $\underline{R}$ asymptotisch nicht die richtige Streukoordinate. Diesen Fehler in der Entwicklung (II.2.4) kann man nun dadurch beheben, daß man eine andere Streukoordinate benutzt, die asymptotisch in den interatomaren Abstand R_{AB} übergeht. Diese Idee wurde ursprünglich von Mittleman und Tai [26] formuliert. Sie gingen über von der molekularen Basis $\varphi_n(\underline{r}, \underline{R})$ zu einer neuen Basis $\varphi_n(\underline{r}, \tilde{\underline{R}})$, sodaß nun in der Entwicklung

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_n \tilde{\chi}_n(\tilde{\underline{R}}) \varphi_n(\underline{r}, \tilde{\underline{R}}) \quad (\text{II.2.7})$$

die $\tilde{\chi}_n(\tilde{\underline{R}})$ das richtige asymptotische Verhalten hatten:

$$\tilde{\chi}_n(\tilde{\underline{R}}) \xrightarrow{\underline{R} \rightarrow \infty} e^{i/\hbar \mathbf{p}_{AB} \cdot \mathbf{R}_{AB}} \quad (\text{II.2.8})$$

Mittleman und Tai drückten in ihrer Arbeit alle Wellenfunktionen durch die neue Koordinate $\tilde{\underline{R}}$ (die sich aus $\underline{R}$ und den Elektronenkoordinaten zusammensetzt, s. u.) aus und hatten deshalb für jedes $\underline{R}$ und für jede Elektronenkonfiguration $\{\underline{r}_i\}$ eine neue "molekulare" Basis $\varphi_n(\underline{r}, \tilde{\underline{R}})$. In dieser Arbeit hingegen wollen wir die Koordinatentransformation $\underline{R} \rightarrow \tilde{\underline{R}}$ explizit ausschreiben, und dies wird uns erlauben [23], weiterhin alles durch die alten Koordinaten $\{\underline{R}, \underline{r}_i\}$ auszudrücken, d. h. insbesondere die bekannte Zweizentrenbasis $\varphi_n(\underline{r}, \underline{R})$ weiter zu benutzen. Die Benutzung der neuen Streukoordinate $\tilde{\underline{R}}$ wird sich im Auftreten zusätzlicher, aber relativ einfach zu berechnender Kopplungen zwischen den molekularen Zuständen $\varphi_n(\underline{r}, \underline{R})$ niederschlagen.

Der entscheidende Schritt ist also, daß wir

$$\tilde{\underline{R}} = \underline{R} + \underline{X} \quad (\text{II.2.9})$$

setzten und deshalb die Entwicklung (II.2.7) in der Form

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_n \hat{T}(\underline{X}) \tilde{\chi}_n(\underline{R}) \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}) \quad (\text{II.2.10})$$

schreiben können, wobei $\hat{T}(\underline{X})$ ein Translationsoperator ist, der eine

Funktion $f(\underline{R})$ von $\underline{R}$ an die Stelle $\underline{R}+\underline{X}$ versetzt:

$$\hat{T}(\underline{X}) f(\underline{R}) = f(\underline{R}+\underline{X}) = f(\tilde{\underline{R}}) \quad (\text{II.2.11})$$

Falls $\underline{X}$ ein konstanter Vektor ist, kann $\hat{T}(\underline{X})$ als

$$\hat{T}(\underline{X}) = e^{\underline{X} \cdot \nabla_{\underline{R}}} = e^{i/\hbar \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}}} \quad (\text{II.2.12})$$

geschrieben werden. Wenn jedoch $\underline{X}$ von $\underline{R}$ abhängt (und dies ist bei unserem Problem der Fall, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird), läßt sich für $\hat{T}(\underline{X})$ kein solch einfacher geschlossener Ausdruck angeben. In diesem allgemeinen Fall gilt die Operatorgleichung (über doppelte Indizes ist zu summieren)

$$\hat{T}(\underline{X}) = 1 + i/\hbar X_i \hat{P}_i + \frac{1}{2} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 X_i X_j \hat{P}_i \hat{P}_j + \dots \quad (\text{II.2.13})$$

was, auf $f(\underline{R})$ angewandt, nichts anderes ist als die Taylorentwicklung von $f(\underline{R}+\underline{X})$ um den Punkt $\underline{R}$.

Durch partielle Integration kann man aus (II.2.13) den adjungierten Operator $\hat{T}^+(\underline{X})$ bestimmen:

$$\hat{T}^+(\underline{X}) = 1 - i/\hbar \hat{P}_i X_i + \frac{1}{2} \left(-i/\hbar\right)^2 \hat{P}_i \hat{P}_j X_i X_j + \dots \quad (\text{II.2.14})$$

Da hier $\hat{\underline{P}}$ auch noch auf $\underline{X}$ wirkt, ist $\hat{T}^+(\underline{X})\hat{T}(\underline{X}) \neq 1$, d. h. $\hat{T}$ ist nicht unitär, falls $\underline{X}=\underline{X}(\underline{R})$.

Diese Nichtunitarität liegt darin begründet, daß wir weiterhin alles durch den Koordinatensatz $(\underline{R}, \underline{r})$ und nicht durch $(\tilde{\underline{R}}, \underline{r})$ ausdrücken und deshalb insbesondere auch das Volumenelement im Skalarprodukt $d\underline{R} \cdot d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_n$ nicht ändern. $\hat{T}^+(\underline{X})\hat{T}(\underline{X})$ ist nichts anderes als die Jacobi-determinante $|\partial \underline{R} / \partial \tilde{\underline{R}}|$ der allgemeinen Koordinatentransformation (II.2.9), die wir deshalb explizit mitnehmen müssen. Würden wir ein neues Skalarprodukt mit dem Volumenelement $d\tilde{\underline{R}} \cdot d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_n$ einführen, so müßten wir alle Differentialoperatoren im Hamiltonoperator umdefinieren, um

Hermitizität zu gewährleisten. Durch Beibehalten des alten Volumenelements können wir jedoch weiterhin die Operatoren $\hat{\underline{p}}, \hat{\underline{p}}_z$ etc. benutzen; der Preis dafür ist, daß wir $\hat{T}^+\hat{T}$ explizit mitnehmen müssen.

$\hat{T}^+\hat{T}+1$ hat auch zur Folge, daß sich die neuen Entwicklungskoeffizienten $\tilde{\chi}_n$ in (II.2.7) als Funktionen von den χ_n in (II.2.4) geringfügig unterscheiden. Aus der Normierungsbedingung für Ψ

$$\int \Psi^+(r, R) \Psi(r, R) d^3R d^3r_1 \dots d^3r_z = C \quad (\text{II.2.15})$$

folgt mit (II.2.4)

$$\sum_{m,n} \int \chi_n^*(R) \varphi_n^+(r, R) \chi_m(R) \varphi_m(r, R) d^3R d^3r_1 \dots d^3r_z = C, \quad (\text{II.2.16})$$

während (II.2.10)

$$\sum_{m,n} \int \chi_n^*(R) \varphi_n^+(r, R) \hat{T}^+(X) \hat{T}(X) \tilde{\chi}_m(R) \varphi_m(r, R) d^3R d^3r_1 \dots d^3r_z = C \quad (\text{II.2.17})$$

liefert. In niedrigster Ordnung $\frac{\hbar}{\mu}$ ist $\hat{T}^+\hat{T}$ eine reelle Zahl (siehe Anhang B), sodaß der Vergleich von (II.2.17) mit (II.2.16) sofort in dieser Ordnung

$$\tilde{\chi}_n = (\hat{T}^+\hat{T})^{-\frac{1}{2}} \chi_n \cong \left(1 - \frac{3}{16} \frac{\hbar}{\mu} \sum_{i=1}^z [f(r_i, R) + \lambda]^2 \right) \chi_n \quad (\text{II.2.18})$$

ergibt. (II.2.15-18) garantieren, daß bei der Transformation die Norm erhalten bleibt, obwohl $\hat{T}$ nicht unitär ist. Setzt man (II.2.17) in (II.2.10) ein, so erkennt man als eigentlichen Transformationsoperator die Kombination $(\hat{T}^+\hat{T})^{-\frac{1}{2}}\hat{T}$, die wiederum unitär ist (siehe Anhang B). Damit bleibt die Vollständigkeit der Entwicklung der Gesamtwellenfunktion bei der Transformation erhalten, und unsere Entwicklung (II.2.10) ist formal ohne weiteres erlaubt und mit der PSS-Entwicklung gleichberechtigt.

Das Problem $\hat{T}^+\hat{T}+1$ wurde in Ref. [23] nicht richtig erkannt. Thorson und Delos benutzten für $\hat{T}(X)$ die im Falle $\underline{X}=\underline{X}(R)$ nicht mehr richtige Form (II.2.12) und für $\hat{T}^+(X)$ schrieben sie $\hat{T}^+(X)=e^{-i\frac{1}{\hbar}X\cdot\hat{p}}$. Damit war zwar

$\hat{T}^{\dagger}\hat{T}=1$, aber $\hat{H}'$ nicht mehr hermitesch. Die Hermitizität stellten sie im Nachhinein durch Symmetrisieren einzelner Terme wieder her, erhielten dabei aber ein etwas anderes Ergebnis, als die hier präsentierte exakte Rechnung liefern wird. Unser Resultat wird in $O(\frac{m}{\mu})$ wirklich konsistent sein.

Im folgenden Abschnitt wollen wir nun den Translationsvektor X berechnen.

II.3 Die switching function

Der Vektor X in (II.2.9) wird aus dem geforderten asymptotischen Verhalten (II.2.8) bestimmt. Dazu betrachten wir folgende klassische Energiebilanz: asymptotisch (d. h. im Fall getrennter Ionen) gilt

$$E = \frac{P_{AB}^2}{2\mu_{AB}} + \epsilon_{u_A}^{\circ} + \epsilon_{u_B}^{\circ} \quad (\text{II.3.1})$$

wobei E die Gesamtenergie ist und $\epsilon_{u_A}^{\circ}, \epsilon_{u_B}^{\circ}$ die Energien der Elektronenhüllen der Ionen A und B. Die kinetische Energie der Relativbewegung $\frac{P_{AB}^2}{2\mu_{AB}}$ wollen wir durch molekulare Größen ausdrücken. Dazu definieren wir $\underline{P}'$, sodaß

$$\frac{P_{AB}^2}{2\mu_{AB}} = \frac{P'^2}{2\mu} \quad (\text{II.3.2})$$

ein Ausdruck wird, der nicht mehr explizit über μ_{AB} vom Kanal (A,B) abhängt, sondern nur noch implizit über $\epsilon_{u_A}^{\circ}, \epsilon_{u_B}^{\circ}$ in (II.3.1). Damit lautet die Energiebilanz:

$$E = \frac{P'^2}{2\mu} + \epsilon_{u_A}^{\circ} + \epsilon_{u_B}^{\circ} \quad (\text{II.3.3})$$

Wenn wir dies mit der asymptotischen Energiebilanz des Operators (II.1.6)

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + \epsilon_n(R \rightarrow \infty) = \frac{p^2}{2\mu} + \epsilon_{n_A} + \epsilon_{n_B} \quad (\text{II.3.4})$$

vergleichen, wobei $\epsilon_{n_A}, \epsilon_{n_B}$ die Energien der Zustände $\phi_{n_A}(\underline{r}_A), \phi_{n_B}(\underline{r}_B)$ in (II.2.3) sind, so erkennen wir, daß $\epsilon_n(R \rightarrow \infty) \neq \epsilon_{n_A}^0 + \epsilon_{n_B}^0$, also die Energie des molekularen Zustandes $\phi_n(\underline{r}, \underline{R})$ nicht gleich der Summe der inneren Energien der Ionen A und B ist. Der Unterschied ist auf die Differenz der reduzierten Massen der Elektronen m_A, m_B (bezüglich der Kerne A, B) einerseits und m (bezüglich des Massenzentrums der Kerne) andererseits zurückzuführen.

Wir definieren nun die Streukoordinate $\tilde{\underline{R}} = \underline{R} + \underline{X}$ so, daß die Relativbewegung $\tilde{\chi}_n(\tilde{\underline{R}})$ im Grenzfall $V^{AB}(R) \rightarrow 0$ durch die ebene Welle

$$e^{i/\hbar \underline{P} \cdot \tilde{\underline{R}}} \quad (\text{II.3.5})$$

beschrieben wird. Aus der Bedingung (II.2.8) können wir dann das asymptotische Verhalten von $\tilde{\underline{R}}$ bestimmen:

$$\underline{P}_{AB} \cdot \underline{R}_{AB} \underset{R \rightarrow \infty}{=} \underline{P} \cdot \underline{R} + \underline{P} \cdot \underline{X} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_{AB}}} \left(\underline{P}_{AB} \cdot \underline{R} + \underline{P}_{AB} \cdot \underline{X} \right) \quad (\text{II.3.6})$$

(Hierbei haben wir (II.3.2) benutzt). Setzen wir hierin die Definition von $\underline{R}_{AB}$ ein:

$$\underline{R}_{AB} = \frac{\mu}{\mu_{AB}} \underline{R} + \frac{m_0}{\tilde{M}_B} \sum_i \frac{z'_B}{i} \underline{r}_i - \frac{m_0}{\tilde{M}_A} \sum_i \frac{z'_A}{i} \underline{r}_i \quad (\text{II.3.7})$$

so erhalten wir als hinreichendes Kriterium für $\underline{X}$

$$\underline{X} = \left(\sqrt{\frac{\mu}{\mu_{AB}}} - 1 \right) \underline{R} + \frac{m_0}{\tilde{M}_B} \sqrt{\frac{\mu_{AB}}{\mu}} \sum_i \frac{z'_B}{i} \underline{r}_i - \frac{m_0}{\tilde{M}_A} \sqrt{\frac{\mu_{AB}}{\mu}} \sum_i \frac{z'_A}{i} \underline{r}_i \quad (\text{II.3.8})$$

Durch Entwickeln der rechten Seite nach $\frac{m}{\mu}$ und Vernachlässigen aller Terme der Ordnung $\left(\frac{m}{\mu}\right)^2$ erhalten wir nach ein paar algebraischen Zwischenschritten

$$\underline{X} = \frac{1}{2} \left(\frac{z'_{m_0}}{M_N} - \frac{z'_A m_0}{M_A} - \frac{z'_B m_0}{M_B} \right) \underline{R} + \frac{m_0}{M_B} \sum_i \frac{z'_B}{i} \underline{r}_i - \frac{m_0}{M_A} \sum_i \frac{z'_A}{i} \underline{r}_i \quad (\text{II.3.9})$$

Definieren wir $f_i = 1$ für Elektronen des Ions B ($i \in B$) und $f_i = -1$ für $i \in A$, so läßt sich dies mit Hilfe der Massenasymmetrie λ schreiben als

$$\underline{X} = \frac{m}{\mu} \sum_{i=1}^{z'} \frac{f_i + \lambda}{2} \left(\underline{r}_i - \frac{f_i + \lambda}{4} \underline{R} \right) \quad (\text{II.3.10})$$

Dies ist die Form von $\underline{X}$ für $R \rightarrow \infty$, d. h. für den Fall zweier getrennter Ionen, wo jedes Elektron definitiv entweder zu A oder zu B gehört. Wir können die Formel (II.3.10) verallgemeinern auf den Bereich endlicher R, wo die Unterscheidung nach Ion A und B nicht mehr sinnvoll ist, indem wir wie Schneidermann und Russek [22] eine switching function $f(\underline{r}_i, \underline{R})$ einführen, von der wir verlangen, daß sie asymptotisch in die Konstanten f_i übergeht:

$$\lim_{\substack{R \rightarrow \infty, \\ r_{A(B)}/R \rightarrow 0}} f(\underline{r}_i, \underline{R}) = f_{A(B)} \quad \begin{cases} f_A = -1 \\ f_B = 1 \end{cases} \quad (\text{II.3.11a})$$

Im molekularen Grenzfall ($R \leq r_{A/B}$) soll $\lambda + f(\underline{r}_i, \underline{R})$ verschwinden (mit der Interpretation, daß in diesem Bereich das Elektron ja weder zu Ion A noch zu Ion B gehört):

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ R/r \rightarrow 0}} f(\underline{r}_i, \underline{R}) = -\lambda \quad (\text{II.3.11b})$$

Damit erhalten wir die entgültige Form der Streukoordinate $\tilde{\underline{R}}$:

$$\tilde{\underline{R}} = \underline{R} + \frac{m}{\mu} \sum_{i=1}^{z'} \underline{s}_i \quad (\text{II.3.12})$$

mit

$$\underline{s}_i = \frac{f(\underline{r}_i, \underline{R}) + \lambda}{2} \left(\underline{r}_i - \frac{f(\underline{r}_i, \underline{R}) + \lambda}{4} \underline{R} \right) \quad (\text{II.3.13})$$

Die ebene Welle $e^{i\frac{1}{\hbar} \underline{P} \cdot \underline{X}}$ können wir dann als klassischen molekularen Elektronentranslationsfaktor (ETF) interpretieren. Im Falle eines einzelnen Elektrons und $\lambda=0$ geht er für $R \rightarrow \infty$ bis auf Terme der Ordnung $(\frac{m}{\mu})^2$ in den alten Translationsfaktor von Bates und McCarroll [21] über:

$$\begin{aligned} \underline{P} \cdot \underline{X} &= \sqrt{\mu \mu_{\text{el}}} \underline{V} \cdot \frac{m}{\mu} \underline{s} \approx \pm \mu \underline{V} \cdot \frac{m}{\mu} \frac{1}{2} \underline{r} - \mu \underline{V} \cdot \frac{m}{\mu} \frac{1}{8} \underline{R} = \\ &\stackrel{\underline{V}=\text{const.}}{=} \pm m \frac{\underline{V}}{2} \cdot \underline{r} - \int_0^t \frac{m}{2} \left(\frac{\underline{V}}{2} \right)^2 dt' \end{aligned} \quad (\text{II.3.14})$$

Für den Beweis, daß die Wellenfunktion

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}) = e^{i\frac{1}{\hbar} \underline{P} \cdot \underline{\tilde{R}}} \varphi_n(\underline{r}, \underline{\tilde{R}}) \quad (\text{II.3.15})$$

tatsächlich im Grenzfall $R \rightarrow \infty$ die Gleichung (II.2.1) bis auf Terme der Ordnung $(\frac{m}{\mu})^2$ erfüllt, verweisen wir auf die Arbeit von Thorson und Delos [23]. Dort ist der Nachweis für nichtrelativistische Eielektronensysteme geführt, und die Verallgemeinerung auf unseren Fall ist nicht schwierig, jedoch langwierig.

II.4 Die Bewegungsgleichungen für die Relativbewegung der Kerne

Indem wir die Entwicklung (II.2.10) in die Schrödingergleichung (II.2.1) einsetzen, erhalten wir

$$\sum_n [\hat{H}(\underline{r}, \underline{R}) - E] \hat{T}(\underline{x}) \tilde{\chi}_n(\underline{R}) \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}) = 0 \quad (\text{II.4.1})$$

Wir wollen nun hieraus einen Satz von Differentialgleichungen für die Funktionen $\chi_n(\underline{R})$ der Relativbewegung ableiten, indem wir die molekularen Wellenfunktionen $\varphi_n(\underline{r}, \underline{R})$ und den Translationsoperator herausprojizieren. Dazu multiplizieren wir zunächst (II.4.1) von links mit $(\hat{T}^\dagger(\underline{x}) \hat{T}(\underline{x}))^{\frac{N}{2}} \hat{T}^{-1}(\underline{x})$ und erhalten

$$\sum_n \left\{ (\hat{T}^\dagger \hat{T})^{\frac{N}{2}} \hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{T} (\hat{T}^\dagger \hat{T})^{-\frac{N}{2}} - E \right\} \chi_n(\underline{R}) \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}) = 0 \quad (\text{II.4.2})$$

Nun bilden wir das Skalarprodukt mit $\varphi_m^\dagger(\underline{r}, \underline{R})$:

$$\begin{aligned} \sum_n \langle m | \hat{H}' - E | n \rangle \chi_n &\equiv \\ &\equiv \sum_n \int d^3r_1 \dots d^3r_N \varphi_m^\dagger(\underline{r}, \underline{R}) [(\hat{T}^\dagger \hat{T})^{\frac{N}{2}} \hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{T} (\hat{T}^\dagger \hat{T})^{-\frac{N}{2}} - E] \varphi_n(\underline{r}, \underline{R}) \chi_n(\underline{R}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.4.3})$$

Man erkennt, daß durch die Koordinatentransformation $\underline{R} \rightarrow \tilde{\underline{R}}$ eine unitäre (s. Anhang B) Transformation des Hamiltonoperators $\hat{H}(\underline{r}, \underline{R})$ bewirkt wird:

$$\hat{H}'(\underline{r}, \underline{R}) = [\hat{T}^\dagger(\underline{x}) \hat{T}(\underline{x})]^{\frac{N}{2}} \hat{T}^{-1}(\underline{x}) \hat{H}(\underline{r}, \underline{R}) \hat{T}(\underline{x}) [\hat{T}^\dagger(\underline{x}) \hat{T}(\underline{x})]^{-\frac{N}{2}} \quad (\text{II.4.4})$$

Dadurch wird (II.4.3) ähnlich der entsprechenden aus der PSS-Theorie abgeleiteten Gleichung, mit dem Unterschied, daß $\hat{H}(\underline{r}, \underline{R})$ durch $\hat{H}'(\underline{r}, \underline{R})$ ersetzt wird. Leider läßt sich für $\hat{H}'$ kein geschlossener analytischer Ausdruck angeben. Da die Transformation $\hat{T}$ jedoch durch den kleinen Vektor $\underline{X} = \sum_{\mu} \xi_{\mu} \underline{s}_{\mu}$ erzeugt wird, kann man $\hat{H}'(\underline{r}, \underline{R})$ nach $\sum_{\mu} \xi_{\mu}$ entwickeln. Wie wir in Abschnitt II.1 gesehen haben, ist der Hamiltonoperator $\hat{H}$ wegen

der benutzten nichtrelativistischen Näherung für die Kernbewegung nur exakt bis in Ordnung $\frac{m}{\mu}$. Deshalb bleiben wir konsistent, wenn wir in der Entwicklung von $\hat{H}'$ alle Terme $\sim (\frac{m}{\mu})^n$, $n \geq 2$, vernachlässigen. Wir werden zusätzlich sogar noch annehmen, daß die switching function $f(\underline{r}, \underline{R})$ so glatt ist, daß $\text{grad}_{\underline{r}} f$ und $\text{grad}_{\underline{R}} f$ klein sind ^{*)}. Dann können wir nämlich den immer noch recht komplexen Ausdruck für $\hat{H}'$ weiter vereinfachen, indem wir auch alle Terme $\sim \frac{m}{\mu} \text{grad } f$ vernachlässigen.

Die Details der Rechnung finden sich in Anhang B. Für den transformierten Hamiltonoperator ergibt sich in Ordnung $\frac{m}{\mu}$

$$\hat{H}'(\underline{r}, \underline{R}) = \frac{\hat{\underline{P}}^2}{2\mu} + V^{AB}(\underline{R}) + \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R}) + \Delta + \frac{1}{2\mu} \{ \hat{\underline{A}}, \hat{\underline{P}} \} \quad (\text{II.4.5})$$

wobei Δ die Differenz aus transformiertem und ursprünglichem Potential ist:

$$\Delta = V^{AB}(|\underline{R} - \underline{x}|) - V^{AB}(\underline{R}) + \sum_{i=1}^{Z'} \{ V^{eA}(\underline{r}_i, \underline{R} - \underline{x}) - V^{eA}(\underline{r}_i, \underline{R}) + V^{eB}(\underline{r}_i, \underline{R} - \underline{x}) - V^{eB}(\underline{r}_i, \underline{R}) \} \quad (\text{II.4.6})$$

Der Operator $\hat{\underline{A}}$ ist definiert als (s. (II.3.10)):

$$\hat{\underline{A}} = \frac{i}{\hbar} \mu [\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R}), \underline{x}] = m \sum_{\ell=1}^{Z'} \frac{f(\underline{r}_{\ell}, \underline{R}) + \lambda}{2} \underline{\alpha}^{(\ell)} \cdot \underline{c} \quad (\text{II.4.7})$$

(II.4.3) geht damit über in

$$\sum_n \langle m | \frac{\hat{\underline{P}}^2}{2\mu} + V^{AB}(\underline{R}) + \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R}) + \Delta(\underline{r}, \underline{R}) +$$

^{*)} Bei einem plötzlichen Basiswechsel (f springt z. B. an einer Stelle $\underline{R}$ von 0 auf 1 - "sudden rearrangement") können deshalb Fehler in $O(\frac{m}{\mu})$ auftreten. Solange aber $f(\underline{r}, \underline{R})$ eine glatte Funktion von $\underline{r}$ ist, bleiben die wesentlichen Korrekturen, die später mit $\underline{A}_{mn}$ bezeichnet werden, unbeeinflusst (s. Anhang B).

$$+ \frac{1}{2\mu} (\hat{\underline{A}} \cdot \hat{\underline{P}} + \hat{\underline{P}} \cdot \hat{\underline{A}}) - E |u\rangle \chi_u(\underline{R}) = 0 \quad (\text{II.4.8})$$

Um diese Gleichung weiter auszuwerten, benutzen wir folgende Beziehungen:

$$\langle m | V^{AB}(\underline{R}) | u \rangle \chi_u(\underline{R}) = V^{AB}(\underline{R}) \delta_{mu} \chi_u(\underline{R}) \quad (\text{II.4.9})$$

$$\langle m | \hat{\mathcal{H}}_{\text{mol}}^{\text{el}}(\underline{r}, \underline{R}) | u \rangle \chi_u(\underline{R}) = \epsilon_u(\underline{R}) \delta_{mu} \chi_u(\underline{R}) \quad (\text{II.4.10})$$

Mit Δ_{mu} bezeichnen wir das Matrixelement

$$\langle m | \Delta(\underline{r}, \underline{R}) | u \rangle \chi_u(\underline{R}) \equiv \Delta_{mu}(\underline{R}) \chi_u(\underline{R}) \quad (\text{II.4.11})$$

Schließlich haben wir noch

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{\underline{P}}^2 + \hat{\underline{A}} \cdot \hat{\underline{P}} + \hat{\underline{P}} \cdot \hat{\underline{A}} | u \rangle \chi_u(\underline{R}) = \\ = \int d^3r \varphi_m^+(\underline{r}, \underline{R}) [\hat{\underline{P}}^2 + \hat{\underline{A}} \cdot \hat{\underline{P}} + \hat{\underline{P}} \cdot \hat{\underline{A}}] \varphi_u(\underline{r}, \underline{R}) \chi_u(\underline{R}) \end{aligned} \quad (\text{II.4.12})$$

zu berechnen, wobei $\hat{\underline{P}}$ sowohl auf φ_u als auch auf χ_u wirkt. Eine einfache Rechnung liefert für (II.4.12)

$$\left\{ [\hat{\underline{P}} \cdot \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\vec{P}}} + \underline{\underline{\vec{A}}}]_{mu}^2 - (\underline{\underline{\vec{A}}} \cdot \underline{\underline{\vec{A}}})_{mu} \right\} \chi_u, \quad (\text{II.4.13})$$

wobei

$$(\underline{\underline{\vec{P}}})_{mu} = \langle m | \hat{\underline{P}} | u \rangle \quad (\text{II.4.14})$$

$$(\underline{\underline{\vec{A}}})_{mu} = \langle m | \hat{\underline{A}} | u \rangle \quad (\text{II.4.15})$$

und $(\underline{\underline{1}})_{mu} = \langle m | u \rangle = \delta_{mu}$ die Einheitsmatrix ist.

Damit haben wir den folgenden Satz gekoppelter Differentialgleichungen für die $\chi_n(\underline{R})$ abgeleitet:

$$\sum_n \left\{ \frac{1}{2\mu} [\hat{\underline{P}} \cdot \underline{1} + \underline{\vec{P}} + \underline{\vec{A}}]^2_{mn} + [V^{AB}(\underline{R}) + \epsilon_n(\underline{R}) - E] \delta_{mn} + \left[\underline{\Delta} - \frac{\underline{\vec{A}} \cdot \underline{\vec{A}}}{2\mu} \right]_{mn} \right\} \chi_n(\underline{R}) = 0 \quad (\text{II.4.16})$$

An dieser Stelle ist es nützlich, sich den Unterschied zur PSS-Theorie klarzumachen. Im Rahmen der PSS-Methode hätten wir es mit den folgenden Gleichungen zu tun gehabt:

$$\sum_n \left\{ \frac{1}{2\mu} [\hat{\underline{P}} \cdot \underline{1} + \underline{\vec{P}}]^2_{mn} + (V^{AB} + \epsilon_n - E) \delta_{mn} \right\} \chi_n(\underline{R}) = 0 \quad (\text{II.4.17})$$

Der wesentliche Unterschied zwischen (II.4.16) und (II.4.17) ist die Ersetzung $\underline{\vec{P}} \rightarrow \underline{\vec{P}} + \underline{\vec{A}}$. Die anderen Korrekturen sind um eine Ordnung $\frac{1}{\mu}$ kleiner, wie wir weiter unten (siehe Abschnitt (III.3)) beweisen werden. Der wichtige Punkt bei unserer Theorie ist, daß asymptotisch die Matrixelemente $\underline{\vec{P}} + \underline{\vec{A}}$ für gebundene Zustände verschwinden:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} (\underline{\vec{P}}_{mn} + \underline{\vec{A}}_{mn}) = 0 \quad (\text{II.4.18})$$

In der nichtrelativistischen Theorie beweist man dies durch einfaches Ausrechnen unter Benutzung der Eigenschaft (II.2.3) [23]. Dabei genügt für den Beweis, daß einer der beiden Zustände φ_n, φ_m (II.2.3) erfüllt.

Wir wollen nun hier den etwas umständlicheren Beweis für die relativistische Theorie skizzieren: Zunächst drücken wir $\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R})$ (II.1.6) durch die Impulse $\underline{p}_A, \underline{\tilde{p}}_A, \underline{\tilde{p}}_B$ aus:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R}) = & \sum_{i=1}^{Z_A} [\alpha^{(i)} \cdot \underline{\tilde{p}}_{iA} c + \beta^{(i)} m_e c^2 + V^{eA}(\underline{r}_{iA})] + \sum_{i=1}^{Z_B} [A \leftrightarrow B] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{Z_A'} V^{ee}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{Z_B'} V^{ee}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) - \frac{(\sum_{i=1}^{Z_A'} \underline{\tilde{p}}_{iA})^2}{2 \tilde{H}_A} - \frac{(\sum_{i=1}^{Z_B'} \underline{\tilde{p}}_{iB})^2}{2 \tilde{H}_B} + \\ & + \underbrace{\left\{ \sum_{i=1}^{Z_A'} \left[- \sum_{j=1}^{Z_A'} \frac{m_e}{\tilde{H}_A} \alpha^{(i)} \cdot \underline{\tilde{p}}_{jA} c + V^{eB}(\underline{r}_{iB}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Z_B'} V^{ee}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) \right] + \frac{(\sum_{i=1}^{Z_A'} \underline{\tilde{p}}_{iA})^2}{2 \tilde{H}_A} \right\}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{i=1}^{z_B'} \left[- \sum_{j=1}^{z_B'} \frac{m_0}{\tilde{H}_B} \alpha^{(i)} \cdot \tilde{p}_{jB}^c + V^{eA}(r_{iA}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{z_B'} V^{ee}(r_{ij}) \right] + \frac{\left(\sum_i \tilde{p}_{iB} \right)^2}{2 \tilde{H}_B} + \\
 & + \hat{P}_{AB} \cdot \left(\frac{m_0}{\tilde{H}_B} \sum_{i=1}^{z_B'} \alpha^{(i)} c - \frac{m_0}{\tilde{H}_A} \sum_{i=1}^{z_A'} \alpha^{(i)} c \right) + \frac{1}{2 \tilde{H}_A} \left[\frac{M_A}{\tilde{H}_A} \sum_i \tilde{p}_{iA} + \frac{M_B}{\tilde{H}_B} \sum_i \tilde{p}_{iB} + \left(\frac{z_B' m_0}{\tilde{H}_B} - \frac{z_A' m_0}{\tilde{H}_A} \right) \hat{P}_{AB} \right]^2 \} \\
 & \equiv \hat{\mathcal{H}}_{atom}^{el} + \{ \hat{\mathcal{H}}_{korr} \} \quad (II.4.19)
 \end{aligned}$$

$\hat{\mathcal{H}}_{atom}^{el}$ ist gerade der "atomare" Hamiltonoperator im Grenzfall, daß das Molekül sich in zwei Atome mit Z_A' bzw Z_B' Elektronen aufteilt. Wenn wir die kleinen Korrekturen vernachlässigen, die von der Tatsache herrühren, daß V^{eA} von der Koordinate zum Kern r_{iA} anstatt zum atomaren Massenzentrum $\tilde{r}_{iA}$ abhängen, so enthält $\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}$ im asymptotischen Kanal (bis auf Terme der Ordnung $(\frac{m}{\mu})^2$) als einzige vom atomaren Abstand R_{AB} abhängige Kopplung den Term $\ast)$

$$\hat{P}_{AB} \cdot \left(\frac{m_0}{\tilde{H}_B} \sum_{i=1}^{z_B'} \alpha^{(i)} c - \frac{m_0}{\tilde{H}_A} \sum_{i=1}^{z_A'} \alpha^{(i)} c \right) \quad (II.4.20)$$

Vergleichen wir dies mit dem Term $\frac{1}{2\mu} \{ \hat{A}, \hat{P} \}$ aus (II.4.5), so sehen wir mit (II.4.7) leicht, daß beide asymptotisch die gleiche $\hat{P}_{AB}$ -Kopplung liefern bis auf Terme, die um m/μ kleiner sind:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\mu} \{ \hat{A}, \hat{P} \} & \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{m}{\mu} \sum_{\ell=1}^{z'} \frac{f_{\ell} + \lambda}{2} \alpha^{(\ell)} c \cdot \underline{P}_c = \frac{m}{\mu} \sum_{\ell=1}^{z'} f_{\ell} \frac{\mu}{H_{\ell}} \alpha^{(\ell)} c \frac{\mu}{H_{AB}} \underline{P}_{AB} + \\
 & + \frac{m}{\mu} \sum_{\ell=1}^{z'} f_{\ell} \frac{\mu}{H_{\ell}} \alpha^{(\ell)} c \left(\frac{\mu}{H_A} \sum_i \tilde{p}_{iA} - \frac{\mu}{H_B} \sum_i \tilde{p}_{iB} \right) = \hat{P}_{AB} \cdot \left(\frac{m_0}{\tilde{H}_B} \sum_{i=1}^{z_B'} \alpha^{(i)} c - \frac{m_0}{\tilde{H}_A} \sum_{i=1}^{z_A'} \alpha^{(i)} c \right) - \\
 & - \frac{m_0}{\tilde{H}_A} \sum_{ij=1}^{z_A'} \alpha^{(i)} \cdot \tilde{p}_{jA}^c - \frac{m_0}{\tilde{H}_B} \sum_{ij=1}^{z_B'} \alpha^{(i)} \cdot \tilde{p}_{jB}^c + \\
 & + \mathcal{O} \left(\left(\frac{m}{\mu} \right)^2 \right) \quad (II.4.21)
 \end{aligned}$$

$\ast)$ Dieser Term ist das relativistische Analogon zu dem von Kleber [66,67] betrachteten und als wichtig erkannten recoil-Term, der bei der Behandlung von Ionen-Stößen in einer atomaren Basis auftritt.

In der Tat liefert $\frac{1}{2\mu}\{\hat{A}, \hat{P}\}^2$ sogar alle drei in (II.4.19) unterstrichenen Terme. Diese Übereinstimmung ist nicht zufällig, sondern wird durch die nun folgende Überlegung einsichtig: Nach (II.1.7) kann $\hat{H}$ in atomaren Koordinaten ausgedrückt werden:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + V^{AB} + \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el} = \frac{\hat{P}_{AB}^2}{2\mu_{AB}} + V^{AB} + \hat{\mathcal{H}}_{atom}^{el} + V_{mol}^{el} - V_{atom}^{el} \quad (\text{II.4.22})$$

wobei $V_{mol}^{el} - V_{atom}^{el}$ die Wechselwirkung der Elektronen aus Ion A mit dem Ion B und umgekehrt ist, die in $\hat{\mathcal{H}}_{atom}^{el}$ nicht enthalten ist. Dies können wir umschreiben in

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{P}_{AB}^2}{2\mu_{AB}} - \frac{\{\hat{A}, \hat{P}\}^2}{2\mu} \right) + V^{AB} + \hat{\mathcal{H}}_{atom}^{el} + \frac{\{\hat{A}, \hat{P}\}^2}{2\mu} + V_{mol}^{el} - V_{atom}^{el}, \quad (\text{II.4.23})$$

und wir wissen aus (II.4.19) bis (II.4.21), daß für $R \rightarrow \infty$

$$\hat{\mathcal{H}}_{atom}^{el} + \frac{\{\hat{A}, \hat{P}\}^2}{2\mu} + V_{mol}^{el} - V_{atom}^{el} \rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el} + O\left(\frac{m}{\mu}\right) \quad (\text{II.4.24})$$

Durch Transformation mit $\hat{T}(\underline{X})$ erhalten wir analog zu Anhang B

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \left(\frac{\hat{P}_{AB}^2}{2\mu_{AB}} \right)' - \frac{\{\hat{A}, \hat{P}\}^2}{2\mu} + V^{AB}(R) + \Delta + \left(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el} + \frac{\{\hat{A}, \hat{P}\}^2}{2\mu} \right) + O\left(\frac{m}{\mu}\right) = \\ &= \frac{\hat{P}_{AB}^2}{2\mu_{AB}} (1 + O\left(\frac{m}{\mu}\right)) + V^{AB} + \Delta + \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el} \end{aligned} \quad (\text{II.4.25})$$

Damit haben wir bewiesen, daß in (II.4.5) für $R \rightarrow \infty$

$$\frac{\hat{P}^2}{2\mu} (1 + O\left(\frac{m}{\mu}\right)) + \frac{\{\hat{A}, \hat{P}\}^2}{2\mu} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\hat{P}_{AB}^2}{2\mu_{AB}} (1 + O\left(\frac{m}{\mu}\right)) \quad (\text{II.4.26})$$

geht. Für gebundene Zustände mit der Eigenschaft (II.2.3) wirkt aber $\underline{P}_{AB}$ asymptotisch nicht mehr auf die Elektronenwellenfunktion, und die durch $\underline{P}$ induzierten langreichweitigen Kopplungen sind somit durch die Transformation mit $\hat{T}(\underline{X})$ verschwunden. Dies ist der tiefere Sinn unserer Definition von $\underline{X}$ bzw. $\tilde{\underline{R}} = \underline{R} + \underline{X}$.

An dieser Stelle ist wieder eine Bemerkung zum Problem des Elektronenkontinuums angebracht. Im Falle, daß φ_m eine Kontinuumswellenfunktion ist, erfüllt die hier skizzierte Prozedur deshalb nicht mehr ihren Zweck, weil dann aus (II.4.19) die Terme $\sum_i V^{\text{el}}(\underline{r}_i)$ und $\sum_i V^{\text{el}}(\underline{r}_i)$, also die Wechselwirkung der Elektronen mit dem jeweils anderen Zentrum die Produkteigenschaft (II.2.3) zerstört. (Diese Terme tragen bei gebundenen Wellenfunktionen für $R \rightarrow \infty$ nicht mehr bei.) Damit wirkt $\underline{P}$ auch noch für $R \rightarrow \infty$ auf die Kontinuumswellenfunktion $\varphi_e(\underline{r}, R)$, es sei denn, man könnte ein Wellenpaket konstruieren, das so lokalisiert ist, daß die eben erwähnten Terme auch nicht mehr beitragen. Dieses Problem wird in Kapitel V ausführlicher diskutiert.

II.5 Transformation auf rotierende Koordinaten

Die Bewegungsgleichungen (II.4.16) enthalten Kopplungen durch den Relativimpuls $\hat{\underline{P}} = -i\hbar \nabla_R$ der Kerne. Dabei hält die Differentiation nach R die Elektronenkoordinaten $\underline{r}_i$ bezüglich des CMN fest. Andererseits lassen sich die Elektronenwellenfunktionen $\varphi_m(\underline{r}, R)$ am einfachsten in einem Koordinatensystem berechnen, dessen z-Achse mit dem Kernabstand $\underline{R}$ mitrotiert. In diesem System, in welchem die Lage der Elektronen durch die Koordinaten $\underline{r}'_i$ gegeben sei, hängt die Elektronenwellenfunktion $\varphi_m(\underline{r}', R)$ nur noch vom Abstand R der Kerne und nicht mehr von deren Orientierung ab. Wir werden deshalb die Bewegungsgleichungen (II.4.16) in diesem mitrotierenden Koordinatensystem ausdrücken. Dazu benötigen wir

$$\begin{aligned}
 (-i\hbar \nabla_R)|_R &= -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial R} |_R, \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \vartheta} |_R, \frac{1}{R \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} |_R \right) = \\
 &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial R} |_R; -i\hbar \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \vartheta} |_R; -\frac{1}{R} \hat{J}_z; -i\hbar \frac{1}{R \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} |_R + \frac{1}{R} \hat{J}_z; -\frac{\cot \vartheta}{R} \hat{J}_z \right)
 \end{aligned}
 \tag{II.5.1}$$

wobei $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ die Komponenten des elektronischen Drehimpulsoperators

im rotierenden System sind. Daraus erhalten wir im rotierenden System ($|m\rangle \equiv |\varphi_m(\underline{r}', R)\rangle$)

$$P_{mn}^R = \langle m | -i\hbar \frac{\partial}{\partial R} | n \rangle$$

$$P_{mn}^\theta = -\frac{1}{R} \langle m | \hat{J}_y | n \rangle \quad (\text{II.5.2})$$

$$P_{mn}^\varphi \equiv \tilde{P}_{mn}^\varphi - \frac{\hbar \Lambda_n \cot \vartheta}{R} \delta_{mn} = \frac{1}{R} \langle m | \hat{J}_x | n \rangle - \frac{\hbar \Lambda_n \cot \vartheta}{R} \delta_{mn}$$

wobei benutzt wurde, daß die $\varphi_n(\underline{r}', R)$ Eigenzustände zu $\hat{J}_z$, mit dem Eigenwert $\Lambda_n \hbar$ sind.

Der Operator $\hat{\underline{P}}^2$ transformiert sich gemäß [27-29]:

$$\begin{aligned} \hat{\underline{P}}^2 &= -\frac{\hbar^2}{R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \right\} \right] \Big|_R = \\ &= -\frac{\hbar^2}{R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \left[\sin \vartheta \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{i}{\hbar} \hat{J}_y \right) \right]^2 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left[\frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{i}{\hbar} \sin \vartheta \hat{J}_x - \frac{i}{\hbar} \cos \vartheta \hat{J}_z \right]^2 \right\} \right] \Big|_{R'} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \Big|_{R'} + \hat{T}_r + \hat{T}_c \end{aligned} \quad (\text{II.5.3})$$

mit

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{R^2 \sin^2 \vartheta} \left\{ \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{i}{\hbar} \cos \vartheta \hat{J}_z \right)^2 \right\} \Big|_{R'} \quad (\text{II.5.4})$$

und

$$\hat{T}_c = \frac{\hbar^2}{R^2} \left\{ \frac{2i}{\hbar} \hat{J}_y \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{2i}{\hbar} \frac{1}{\sin \vartheta} \hat{J}_x \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2}{\hbar^2} - 2 \frac{\cos \vartheta}{\hbar^2} \hat{J}_x \hat{J}_z \right\} \Big|_{R'} \quad (\text{II.5.5})$$

Wir können nun in (II.4.16) den Winkelanteil (ϑ, φ) herausprojizieren, indem wir $\chi_n(R)$ nach Eigenfunktionen von

$$\begin{aligned}\hat{T}_r &\equiv -\frac{R^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i\Lambda \cos \vartheta \right)^2 - \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{i}{\hbar} \cos \vartheta \hat{J}_z \right)^2 \right\} = \\ &= \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i\Lambda \cos \vartheta \right)^2 \right\}\end{aligned}\quad (\text{II.5.6})$$

entwickeln und den Winkelanteil herausintegrieren:

$$\hat{T}_r \mathcal{X}_{M\Lambda}^K(\vartheta, \varphi) = -[K(K+1) - \Lambda^2] \mathcal{X}_{M\Lambda}^K(\vartheta, \varphi) \quad (\text{II.5.7})$$

Nach [30] erhalten wir

$$\mathcal{X}_{M\Lambda}^K(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2K+1}{4\pi}} (-i)^\Lambda e^{iM\varphi} d_{M\Lambda}^K(\vartheta) \quad (\text{II.5.8})$$

(Die Normierung wurde so gewählt, daß

$$\langle \mathcal{X}_{M\Lambda}^K | \mathcal{X}_{M\Lambda}^K \rangle = \int \mathcal{X}_{M\Lambda}^{*K}(\vartheta, \varphi) \mathcal{X}_{M\Lambda}^K(\vartheta, \varphi) d\Omega = 1$$

ist.) Setzen wir nun die Entwicklung

$$\chi_n(R) = \frac{1}{R} \sum_{K, M} C_n^{KM} F_n^K(R) \mathcal{X}_{M\Lambda_n}^K(\vartheta, \varphi) \quad (\text{II.5.9})$$

in (II.4.16) ein, so ergibt sich nach einiger Rechnung (siehe Anhang C)

$$\begin{aligned}\sum_n \left\{ \frac{1}{2\mu} \left(-i\hbar \partial_R \frac{1}{R} + \frac{R}{2} + \frac{R}{2} \right)_{nn}^2 + \left(\epsilon_n(R) + V^{\Lambda B}(R) - E \right) \delta_{nn} + \right. \\ \left. + \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \delta_{nn} + \Delta_{nn} + \frac{1}{2\mu} \left[(\pi^2)_{nn} + Q_{nn}^{K(+)} + Q_{nn}^{K(-)} \right] \right\} C_n^{KM} F_n^K(R) = 0\end{aligned}\quad (\text{II.5.10})$$

Dabei ist $\frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$ die Drehimpulsbarriere durch die Rotation des Kernabstands R ,

$$\begin{aligned}(\pi^2)_{nn} &= (\tilde{p}^{\vartheta})_{nn}^2 + (p^{\vartheta})_{nn}^2 + (\tilde{p}^{\varphi} A^{\varphi} + A^{\varphi} \tilde{p}^{\varphi} + p^{\vartheta} A^{\vartheta} + A^{\vartheta} p^{\vartheta})_{nn} - \\ &\quad - \frac{\Lambda_n^2 \hbar^2}{R^2} \delta_{nn} - (A^R)_{nn}^2\end{aligned}\quad (\text{II.5.11})$$

und
$$Q_{mn}^{K(\pm)} = \delta_{\Lambda_m, \Lambda_n \pm 1} \frac{2\hbar}{R} \sqrt{(K \mp \Lambda_n)(K \pm \Lambda_n + 1)} (P_{mn}^0 + A_{mn}^0) =$$

$$= \delta_{\Lambda_m, \Lambda_n \pm 1} \frac{\hbar}{R} \sqrt{(K \mp \Lambda_n)(K \pm \Lambda_n + 1)} \left((P_{mn}^0 + A_{mn}^0) \mp i(\vec{P} \vec{P} + A_{mn}^0) \right) \quad (\text{II.5.12})$$

Weiter unten werden wir die relative Größe der Terme in (II.5.10) abschätzen. Dabei wird sich herausstellen, daß die wesentlichen Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen durch die modifizierten Radialkopplungen $(P^R + A^R)_{mn}$ und die Corioliskopplungen $Q_{mn}^{K(\pm)}$ beschrieben werden. Dabei ist

$$P_{mn}^R + A_{mn}^R = -i\hbar \langle m | \frac{\partial}{\partial R} | n \rangle + \frac{i}{\hbar} \mu (\epsilon_m - \epsilon_n) \langle m | X_R | n \rangle \quad (\text{II.5.13})$$

die um ein Matrixelement des Translationsvektors $\underline{X}$ korrigierte altbekannte $\frac{\partial}{\partial R}$ -Kopplung; $Q_{mn}^{K(\pm)}$ geht für $\Lambda_n \ll K$ über in

$$\frac{Q_{mn}^{K(\pm)}}{2\mu} \approx -\delta_{\Lambda_m, \Lambda_n \pm 1} \left\{ \frac{\hbar K (\hat{J}_y)_{mn}}{\mu R^2} - \frac{\hbar K A_{mn}^{x'}}{\mu R} \right\} =$$

$$= -\omega \left((\hat{J}_y)_{mn} - R A_{mn}^{x'} \right) \delta_{\Lambda_m, \Lambda_n \pm 1} \quad (\text{II.5.14})$$

d. h. in die um ein Matrixelement des Translationsvektors $\underline{X}$ korrigierte wohlbekannte Corioliskopplung $\omega \hat{J}$.

Die Gleichung (II.5.10) kann nun umgeschrieben werden in

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_0^2(R) \right] C_n^{KH} F_n^k(R) = -2 \sum_n D_{mn} C_n^{KH} \frac{dF_n^k}{dR} +$$

$$+ \sum_n \left[B_{mn} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (\epsilon_n(R) - \epsilon_0(R)) \delta_{mn} \right] C_n^{KH} F_n^k(R) \quad (\text{II.5.15})$$

wobei

$$D_{mn} = \frac{i}{\hbar} (P_{mn}^R + A_{mn}^R) \quad (\text{II.5.16})$$

$$B_{mu} = \frac{1}{k^2} (\underline{P}^R + \underline{A}^R)_{mu}^2 + \frac{2\mu}{k^2} \Delta_{mu} + \frac{1}{k^2} [(\pi^2)_{mu} + Q_{mu}^{K(t)}] \quad (\text{II.5.17})$$

und

$$k_o^2(R) = \frac{2\mu}{k^2} (E - \epsilon_o(R) - V^{AB}(R)) - \frac{K(K+1)}{R^2} \quad (\text{II.5.18})$$

Hierbei ist $\epsilon_o(R)$ eine vom Elektronenzustand unabhängige mittlere Bindungsenergie der Elektronen. Im allgemeinen wird $\epsilon_o(R) \equiv 0$ gesetzt; dann entspricht $k_o^2(R)$ einer Rutherford-Trajektorie. Abweichungen der Kernbahn von der Rutherfordtrajektorie aufgrund des mit R variierenden Anteils der Gesamtenergie, der in der Bindungsenergie der Elektronen enthalten ist [36], können an dieser Stelle durch Einführung einer geeigneten mittleren Bindungsenergie $\epsilon_o(R)$ erzeugt werden. Derartige Effekte sind jedoch i. a. klein [36]. (Bei Uran-Uran-Stößen betragen die Abweichungen vom Rutherfordquerschnitt überall weniger als 4% [36].)

Wäre in (II.5.15) die rechte Seite Null, so würden sich die Kerne ungestört auf Rutherfordtrajektorien (die von m unabhängig wären) bewegen. Die rechte Seite in (II.5.15) beschreibt die Rückwirkung der Anregungen in der Elektronenhülle auf die Wellenfunktion der Relativbewegung $F_{\mu}^K(R)$.

Als abschließende Bemerkung möchte ich noch auf die Tatsache aufmerksam machen, daß die Gleichungen (II.5.15) diagonal im Gesamtdrehimpuls K und dessen Projektion M in Richtung R sind. Dies liegt daran, daß der Gesamtdrehimpuls $\hat{\underline{I}}$ und seine Projektion $I_{\hat{e}} = I_R$ erhaltene Größen sind und durch Anregungen des Systems nicht verändert werden.

III. Semiklassische Näherung der Kernbewegung

Wir könnten nun daran gehen, den Satz (II.5.15) von gekoppelten Differentialgleichungen numerisch zu lösen, um so eine exakte quantenmechanische Lösung des Streuproblems zu erhalten. Im allgemeinen wird man dazu viele Elektronenzustände mitnehmen müssen und außerdem (je nach Randbedingung) noch viel mehr Gesamtdrehimpulse K . Dem numerischen Ergebnis sind nicht ohne weiteres die physikalischen Eigenschaften des Systems anzusehen. Diese werden dagegen etwas klarer heraustreten, wenn wir (II.5.15) mit einem Ansatz lösen, in den wir schon die groben Eigenschaften der erwarteten Lösung hineinstecken. Gemeint ist damit die Tatsache, daß die Kerne im Vergleich zur Elektronenhülle sehr schwer sind und sich deshalb in guter Näherung unbeeinflusst von den elektronischen Anregungen auf klassischen Rutherfordtrajektorien bewegen werden, deren Form nur von Energie und Stoßparameter, nicht dagegen vom Zustand der Elektronenhülle bestimmt wird. Diese Näherung der Kernbahn durch eine klassische Bahn erhält man durch Anwendung der halbklassischen Näherung auf die Kernwellenfunktion. Dies wollen wir in diesem Kapitel durchführen. (s. a. [29,37])

III.1 Die WKB-Näherung

Wenn wir die rechte Seite in (II.5.15) Null setzen, so lautet die WKB-Lösung für $F_m^K(R)$

$$F_m^K(R) = A_m^K (tk_0)^{-1/2} e^{\pm i\frac{1}{2}S_0 \pm i\frac{\pi}{4}}, \quad S_0 = \int_{R_0}^R tk_0(R') dR' \quad (\text{III.1.1})$$

Dabei ist R_0 der klassische Umkehrpunkt der Kerne (d. h. der Punkt, wo $k_0(R)$ imaginär wird). $(\pm)$ bezeichnen die $\begin{Bmatrix} \text{aus-} \\ \text{ein-} \end{Bmatrix}$ laufende WKB-Welle. Die Terme $\pm i\frac{\pi}{4}$ im Exponenten garantieren den richtigen Anschluß am

klassischen Umkehrpunkt [37,38]. Im Lichte der oben angedeuteten Philosophie ist es nun sinnvoll, die Relativwellenfunktion nach diesem vollständigen Satz von freien WKB-Wellen zu entwickeln. Die Dynamik der Entwicklungskoeffizienten wird dann durch die elektronischen Anregungen auf der rechten Seite von (II.5.15) bestimmt.

Wir setzen

$$C_{mn}^K F_n^K(R) = \frac{1}{\sqrt{k_k}} \left\{ a_n^{MK(+)}(R) e^{i\frac{1}{k}(\mathcal{S}_0 + \gamma_n) + \frac{i\pi}{4}} - a_n^{MK(-)}(R) e^{-i\frac{1}{k}(\mathcal{S}_0 + \gamma_n) - \frac{i\pi}{4}} \right\} \quad (\text{III.1.2})$$

mit

$$\gamma_n \equiv \mathcal{S}_n - \mathcal{S}_0 = \int_{R_0}^R \hbar (k_n(R') - k_0(R')) dR'$$

$$k_n^2(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \epsilon_n(R) - V^{\text{AB}}(R)) - \frac{K(K+1)}{R^2} \quad (\text{III.1.3})$$

Indem wir die Ausdrücke für k_n , k_0 in (II.1.3) einsetzen, erhalten wir (bis auf Terme $\sim (\frac{\epsilon_n}{E})^2$)

$$\gamma_n \approx \mu \int_{R_0}^R \frac{\epsilon_0(R') - \epsilon_n(R')}{\hbar k_0(R')} dR' \quad (\text{III.1.4})$$

Der Ansatz (III.1.2) enthält zwei Parameter: $a_n^{MK(\pm)}(R)$. Davon ist einer überflüssig, und wir eliminieren ihn durch die zusätzliche Bedingung [29]

$$\frac{da_m^{MK(+)}(R)}{dR} e^{i\frac{1}{k}(\mathcal{S}_0 + \gamma_n) + \frac{i\pi}{4}} = \frac{da_m^{MK(-)}(R)}{dR} e^{-i\frac{1}{k}(\mathcal{S}_0 + \gamma_n) - \frac{i\pi}{4}} \quad (\text{III.1.5})$$

Dadurch werden beim Einsetzen von (III.1.2) in die Bewegungsgleichung (II.5.15) alle zweiten Ableitungen der $a_n^{MK(\pm)}(R)$ herausfallen.

Im folgenden bezeichnen wir

$$(\sigma_0)_n := \mathcal{S}_n = \mathcal{S}_0 + \gamma_n ; \quad \sigma_1 := -\hbar \sqrt{k_0} \quad (\text{III.1.6})$$

und

$$C_m^{KH} F_m^R(R) =: \tilde{F}_m^{HK}(R); \quad E_m^{(\pm)} := e^{\frac{i}{\hbar} (\pm(\sigma_0)_m + \frac{\hbar}{2} \sigma_1') \pm \frac{i\pi}{4}} \quad (\text{III.1.7})$$

Aus (III.1.6) folgt (Striche bedeuten Differentiation nach R)

$$(\sigma_0)_m' = \hbar k_m \equiv p_m; \quad \sigma_1' = -\frac{1}{2} \frac{k_0'}{k_0} = -\frac{1}{2} \frac{p_0'}{p_0};$$

$$(\sigma_0)_m'^2 - (\sigma_0)_n'^2 = 2\mu (\epsilon_n - \epsilon_m) \quad (\text{III.1.8})$$

Mit (III.1.7) wird aus dem Ansatz für F_m^K (III.1.2)

$$\tilde{F}_m^{HK}(R) = a_m^{HK(+)} E_m^{(+)} - a_m^{HK(-)} E_m^{(-)} \quad (\text{III.1.9})$$

Mit Hilfe von (III.1.5) erhält man

$$\frac{d\tilde{F}_m^{HK}}{dR} = \sigma_1' \tilde{F}_m^{HK} + \frac{i}{\hbar} (\sigma_0)_m' \left\{ a_m^{HK(+)} E_m^{(+)} + a_m^{HK(-)} E_m^{(-)} \right\} \quad (\text{III.1.10})$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \tilde{F}_m^{HK}}{dR^2} &= \left[\sigma_1'' + \sigma_1'^2 - \frac{1}{\hbar^2} (\sigma_0)_m'^2 \right] \tilde{F}_m^{HK} + \frac{i}{\hbar} \left[2\sigma_1' (\sigma_0)_m' + (\sigma_0)_m'' \right] * \\ &* \left\{ a_m^{HK(+)} E_m^{(+)} + a_m^{HK(-)} E_m^{(-)} \right\} + \frac{i}{\hbar} (\sigma_0)_m' \left\{ \frac{da_m^{HK(+)}}{dR} E_m^{(+)} + \frac{da_m^{HK(-)}}{dR} E_m^{(-)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.1.11})$$

Diese Ausdrücke setzen wir ein in die Bewegungsgleichung (II.1.15):

$$\left[\hbar^2 \frac{d^2}{dR^2} + p_0^2(R) \right] \tilde{F}_m^{HK}(R) = 2 \sum_n \tilde{D}_{mn} \left(-i\hbar \frac{d\tilde{F}_n^{HK}}{dR} \right) + \sum_n V_{mn} \tilde{F}_n^{HK} \quad (\text{III.1.12})$$

wobei wir gesetzt haben

$$\tilde{D}_{mn} = -i\hbar D_{mn} = (P_{mn}^R + A_{mn}^R) \quad (\text{III.1.13})$$

und

$$V_{mn} = \hbar^2 B_{mn} + 2\mu (\epsilon_n - \epsilon_0) \delta_{mn} \quad (\text{III.1.14})$$

In der entstehenden Gleichung vernachlässigen wir nun alle Terme $\sim \hbar a_n^{HK(\pm)}$ und $\sim \hbar \frac{da_n^{HK(\pm)}}{dR}$ (halbklassische Näherung). Damit erhalten wir mit (III.1.8)

$$\begin{aligned} i\hbar p_m \{ a_m^{HK(+)} E_m^{(+)} + a_m^{HK(-)} E_m^{(-)} \} &= \sum_n a_n^{HK(+)} E_n^{(+)} [2p_n \tilde{D}_{mn} + V_{mn} + 2\mu(\epsilon_0 - \epsilon_m) \delta_{mn}] \\ &+ \sum_n a_n^{HK(-)} E_n^{(-)} [2p_n \tilde{D}_{mn} - V_{mn} + 2\mu(\epsilon_m - \epsilon_0) \delta_{mn}] \end{aligned} \quad (\text{III.1.15})$$

(Nach (III.1.5) sind die beiden Terme links in der geschweiften Klammer gleich.)

Nun dividieren wir alles durch $E_m^{(+)}$; dabei entstehen auf der rechten Seite Terme mit langsam veränderlichen Phasen

$$E_n^{(+)} / E_m^{(+)} = e^{i/\hbar \int_{R_0}^R \frac{\mu}{p_0} (\epsilon_m - \epsilon_n) dR'} \quad (\text{III.1.16})$$

und solche mit schnell oszillierenden Phasen

$$E_n^{(-)} / E_m^{(+)} = e^{-i/\hbar (S_n + S_m)} = e^{-i/\hbar \int_{R_0}^R (p_n + p_m) dR'} \quad (\text{III.1.17})$$

(denn der Relativimpuls p_n, p_m ist groß im Vergleich zu den elektronischen Bindungsenergien ϵ_n, ϵ_m). In [38] wird gezeigt, daß man die schnell oszillierenden Terme vernachlässigen kann. Wir erhalten also eine Gleichung, die die $a_m^{HK(-)}(R)$ gar nicht mehr enthält:

$$2i\hbar p_m a_m^{HK(+)} = \sum_n [2p_n \tilde{D}_{mn} + \hbar^2 B_{mn}] a_n^{HK(+)} e^{-i/\hbar \int_{R_0}^R (\epsilon_n - \epsilon_m) \frac{\mu}{p_0} dR'} \quad (\text{III.1.18})$$

Wenn man (III.1.15) durch $E_m^{(-)}$ dividiert, kann man eine analoge Gleichung für $a_m^{HK(-)}$ ableiten:

$$2i\hbar p_m a_m^{HK(-)} = \sum_n [2p_n \tilde{D}_{mn} - \hbar^2 B_{mn}] a_n^{HK(-)} e^{-i/\hbar \int_{R_0}^R (\epsilon_m - \epsilon_n) \frac{\mu}{p_0} dR'} \quad (\text{III.1.19})$$

III.2 Die zeitabhängigen gekoppelten Kanalgleichungen

$a_n^{HK(+)}$ ist der Koeffizient der auslaufenden WKB-Welle. Für diese definieren wir uns einen Zeitparameter durch

$$t = \int_{R_0}^R \frac{\mu}{p_0(R')} dR' \quad (t \geq 0) \quad (\text{III.2.1})$$

Dies definiert eine klassische Trajektorie $R(t)$. Mit (III.2.1) läßt sich (III.1.18) umschreiben in einen zeitabhängigen Satz gekoppelter Differentialgleichungen ($t \geq 0$)

$$a_m^{HK(+)}(t) = \sum_n \left\{ -\frac{i}{\hbar} \frac{p_0}{p_m} \left(\frac{p_n}{\mu} \tilde{D}_{mn} + \tilde{B}_{mn} \right) \right\} a_n^{HK(+)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt'} \quad (\text{III.2.2})$$

mit

$$\tilde{B}_{mn} = \frac{\hbar^2}{2\mu} B_{mn} \quad (\text{III.2.3})$$

Für den einlaufenden Kanal definieren wir

$$t = - \int_{R_0}^R \frac{\mu}{p_0(R')} dR' \quad (t \leq 0) \quad (\text{III.2.4})$$

(III.1.19) lautet damit ($t \leq 0$)

$$a_m^{HK(-)}(t) = \sum_n \frac{i}{\hbar} \frac{p_0}{p_m} \left(\frac{p_n}{\mu} \tilde{D}_{mn} - \tilde{B}_{mn} \right) a_n^{HK(-)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt'} \quad (\text{III.2.5})$$

Damit $F_m^K(R)$ am klassischen Umkehrpunkt $R=R_0$ ($t=0$) regulär bleibt, muß

$$a_n^{HK(+)}(t=0) = a_n^{HK(-)}(t=0) \quad (\text{III.2.6})$$

sein [29,37]. Damit lassen sich (III.2.2) und (III.2.5) zusammenfassen, indem wir definieren

$$a_m^{HK}(t) := \begin{cases} a_m^{HK}(t) & t \geq 0 \\ a_m^{HK}(t) & t < 0 \end{cases} \quad (\text{III.2.7})$$

Wir erhalten dann

$$\dot{a}_m^{HK}(t) = -i/\hbar \sum_n \left(\text{sgn}(t) \frac{p_n}{\mu} \tilde{D}_{mn} + \tilde{B}_{mn} \right) a_n^{HK}(t) e^{-i/\hbar \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt'} \quad (\text{III.2.8})$$

Ich werde gleich zeigen, daß diese gekoppelten Kanalgleichungen ganz ähnlich den aus der PSS-Theorie abgeleiteten sind, allerdings Korrekturen beinhalten, die gerade die unerwünschten spuriosen langreichweitigen Kopplungen der PSS-Theorie aufheben. Damit haben wir aus einer konsistenten quantenmechanischen Formulierung des Streuproblems durch die WKB-Näherung die richtigen (d. h. nicht mit den Nachteilen der PSS-Theorie behafteten) gekoppelten Kanalgleichungen hergeleitet.

Bevor ich diese Aussage im nächsten Abschnitt im Detail belege, noch ein Wort zur Struktur der Gleichungen (III.2.8). Man deutet $a_m^{HK}(t)$ als Amplitude dafür, daß in einem Stoß mit Gesamtdrehimpuls K und Projektion M die Elektronen zur Zeit t_0 im Zustand $\phi_m(\underline{r}, R(t_0))$ sitzen. Diese Amplitude wird durch alle anderen Amplituden zu allen Zeiten $t < t_0$ bestimmt. Insbesondere interferieren Anregungen, die im einlaufenden Kanal stattfinden, mit solchen im auslaufenden Kanal. Diese in den Gleichungen (III.2.8) enthaltene Kohärenz ist begründet in der WKB-Näherung. Die WKB-Wellen, nach welchen wir $F_m^K(R)$ entwickelt haben, sind Wellenfunktionen zu definierter Energie E und deshalb über alle Werte von R (d. h. über die ganze Trajektorie) ausgeschmiert. Um die Kohärenz zu zerstören, müßten wir dagegen die Wellenfunktion für die Relativbewegung der Kerne nach Wellenpaketen, die auf einem kleinen R -Bereich lokalisiert sind, entwickeln. Unsere Ableitung dagegen liefert immer Amplituden, die sich kohärent entlang der Trajektorie überlagern.

In Bezug auf die hier wiedergegebene Ableitung der gekoppelten Kanalgleichungen stellt sich die Frage nach dem Gültigkeitsbereich der halbklassischen Näherung. Dieses Problem ist einigermaßen brennend, weil der größte Teil der Anregungen in den inneren Schalen bei kleinen R ,

also nicht weit vom klassischen Umkehrpunkt geschieht, wo ja die WKB-Näherung schlecht wird. Die halbklassische Näherung ist gut, solange die Größe

$$P^{-3/2} \frac{d^2}{dR^2} P^{-1/2} \ll 1 \quad (\text{III.2.9})$$

ist [29,37]. In Anhang D wird gezeigt, daß dies der Fall ist, solange

$$\frac{R-R_0}{R_0} \gtrsim \chi^{-2/3} \quad (\hbar K \text{ klein}) \quad (\text{III.2.10a})$$

$$\frac{R-R_0}{R_0} \gtrsim K^{-2/3} \quad (\hbar K \text{ groß}) \quad (\text{III.2.10b})$$

ist. Hierbei ist

$$\chi = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar \sqrt{2E_\mu}} \approx \frac{Z_1 Z_2 \alpha}{V/c} \quad (\text{III.2.11})$$

der Sommerfeldparameter, der in einem Blei-Blei-Stoß bei einer Laborenergie von 4.7 MeV/u ($v/c=0.1$) den Wert $\chi \approx 490$ annimmt. In einem solchen Stoß liefert (III.2.10a) $R-R_0 \gtrsim 0.015 R_0$, und da R in der Größenordnung 10-20 fm liegt, wird die WKB-Näherung etwa 0.2 fm vor dem klassischen Umkehrpunkt schlecht. Die dadurch auftretenden Ungenauigkeiten in der Berechnung der Amplituden $a_m^{\hbar K}(t)$ sind vernachlässigbar. (s. a. [39])

III.3 Vergleich mit der PSS-Theorie

Wir wollen nun die Gleichungen (III.2.8) mit dem entsprechenden Ergebnis aus der PSS-Theorie (I.3) vergleichen. Dazu beachten wir zunächst, daß (wegen (II.1.3))

$$\frac{p_0}{p_m} = 1 + O\left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{E}\right) = 1 + O\left(\frac{\mu}{\mu}\right) \quad (\text{III.3.1})$$

$$\frac{p_n p_0}{\mu p_m} = \frac{p_0}{\mu} \left(1 + O\left(\frac{\mu}{\mu}\right)\right) = \text{sgn}(t) \dot{R}(t) \left(1 + O\left(\frac{\mu}{\mu}\right)\right)$$

ist. Die Korrekturen $O(\frac{\mu}{\mu})$ stammen daher, daß in unserer semiklassischen Näherung wegen der Annahme einer gemeinsamen klassischen Trajektorie für die Kerne (unabhängig vom Zustand der Elektronenhülle) zusätzliche Kopplungen zwischen den Amplituden $a_m^{nk}(t)$ auftreten, die daher stammen, daß sich in Wirklichkeit bei gleicher Gesamtenergie Systeme in verschiedenen Elektronenzuständen mit geringfügig verschiedenen Relativgeschwindigkeiten bewegen. Vernachlässigen wir diese Korrekturen, so erhalten wir mit Hilfe von (III.1.13) (wir lassen im folgenden meist die Indizes (M,K) weg):

$$\dot{a}_m(t) = - \sum_n \left[\dot{R} \langle m | \partial_R | n \rangle + \frac{i}{\hbar} A_{mn}^R \right] a_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt'} \quad (\text{III.3.2})$$

Die Radialkopplung $\dot{R} \partial_R$ der PSS-Theorie ist in unserer Formulierung also genauso enthalten, allerdings ergänzt durch den Term $\dot{R} \frac{i}{\hbar} A_{mn}^R$. Da auf Grund unserer Überlegungen in Abschnitt (II.4) die Summe $(\partial_R)_{mn} + \frac{i}{\hbar} A_{mn}^R$ für $R \rightarrow \infty$ verschwindet, enthält unsere Theorie keine spuriosen asymptotischen Radialkopplungen mehr.

Nun wollen wir uns die durch

$$\tilde{B}_{mn} = \frac{1}{2\mu} (P^R + A^R)_{mn}^2 + \Delta_{mn} + \frac{1}{2\mu} [(\pi^2)_{mn} + Q_{mn}^{K(\pm)}] \quad (\text{III.3.3})$$

hervorgerufenen Kopplungen etwas genauer ansehen und in ihrer Größen-

ordnung mit der Radialkopplung

$$\frac{i}{\hbar} \dot{R} \langle n | \hat{P}^R | n \rangle \sim \dot{R} (m \dot{R}) = 2 \frac{m}{\mu} \left(\frac{\mu}{2} \dot{R}^2 \right) \quad (\text{III.3.4})$$

vergleichen. (Da $\frac{i}{\hbar} \vec{A}_{mn}$ asymptotisch $\frac{i}{\hbar} \vec{P}_{mn}$ aufhebt, ist der Term $\frac{i}{\hbar} \dot{R} \cdot \vec{A}_{mn}^R$ von derselben Größenordnung wie (III.3.4)). Betrachten wir die Terme von $\tilde{B}_{mn}$ einzeln:

$$(1) \quad \frac{(\vec{P}^R)_{mn}^2}{2\mu} \sim \frac{1}{2\mu} (m \dot{R})^2 = \left(\frac{m}{\mu} \right)^2 \left(\frac{\mu}{2} \dot{R}^2 \right) \quad (\text{III.3.5})$$

und damit auch $\frac{1}{2\mu} (\vec{P}^R + \vec{A}^R)_{mn}^2$ ist um eine Ordnung m/μ kleiner als (III.3.4).

$$(2) \quad \frac{\pi_{mn}^2}{2\mu} = \frac{\langle m | \hat{\vec{J}}_x^2 + \hat{\vec{J}}_y^2 | n \rangle}{2\mu R^2} + \frac{1}{2\mu R} \langle m | \hat{\vec{J}}_x \cdot \hat{\vec{A}}^{y'} + \hat{\vec{A}}^{y'} \cdot \hat{\vec{J}}_x - \\ - (\hat{\vec{A}}^{x'} \cdot \hat{\vec{J}}_y + \hat{\vec{J}}_y \cdot \hat{\vec{A}}^{x'}) | n \rangle - \frac{(\vec{A}^R)_{mn}^2}{2\mu} \quad (\text{III.3.6})$$

Der letzte Term ist von der Größenordnung (III.3.5). Die anderen Terme sind von der Ordnung $\frac{j_e^2}{2\mu R^2} \ll \frac{\vec{I} \cdot \vec{j}_e}{2\mu R^2}$ und, da der Bahndrehimpuls der Kernbewegung $\vec{I}$ viel größer als der elektronische Drehimpuls $\vec{j}$ ist, viel kleiner als die Corioliskopplung $Q_{mn}^{K(\pm)}$ (III.3.7). (Während j Werte im Bereich $\sim 0-10\hbar$ annimmt, ist in Blei-Blei-Stößen bei etwa 5 MeV/u schon bei Stoßparametern von wenigen fm $\vec{I}$ von der Größenordnung $\sim 100-1000\hbar$).

(3) Aus (II.5.12) und (II.5.14) wissen wir, daß $\frac{Q_{mn}^{K(\pm)}}{2\mu}$ die modifizierte Corioliskopplung ist und deshalb von der Größenordnung

$$\frac{\vec{I} \cdot \vec{j}_e}{2\mu R^2} = \underline{\omega} \cdot \vec{j}_e \quad (\text{III.3.7})$$

Der Korrekturterm $\sim A_{mn}^0$ besorgt wieder das asymptotische Verschwinden der Corioliskopplung (da $\vec{P}_{mn} + \vec{A}_{mn} \rightarrow 0$).

$$\begin{aligned}
 (4) \quad \Delta_{mn} &= \langle m | V(\underline{r}, \underline{R} - \underline{x}) - V(\underline{r}, \underline{R}) | n \rangle \approx \\
 &\approx -\frac{m}{\mu} \langle m | \sum_{\underline{e}} \underline{s}_{\underline{e}} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{R}} V(\underline{r}, \underline{R}) | n \rangle \quad (\text{III.3.8})
 \end{aligned}$$

Indem wir $V(\underline{r}, \underline{R})$ aufspalten in $V^{AB}(\underline{R}) + V_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R})$ und $\underline{\nabla}_{\underline{R}} V_{mol}^{el} = \underline{\nabla}_{\underline{R}} \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}$ benutzen, können wir unter Benutzung von

$$\vec{A}_{mk} = \frac{i}{\hbar} \mu \langle m | [\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}, \underline{x}] | k \rangle = \frac{i}{\hbar} m (\epsilon_m - \epsilon_k) \langle m | \sum_{\underline{e}} \underline{s}_{\underline{e}} | k \rangle \quad (\text{III.3.9})$$

Δ_{mn} umschreiben in

$$\Delta_{mn} \approx \frac{i\hbar}{\mu} \sum_k \frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_k} \vec{A}_{mk} \cdot [\langle k | \underline{\nabla}_{\underline{R}} \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el} | n \rangle + \langle k | \underline{\nabla}_{\underline{R}} V^{AB} | n \rangle] \quad (\text{III.3.10})$$

Mit Hilfe des Hellman-Feynman-Theorems

$$\langle \underline{e} | \underline{\nabla}_{\underline{R}} \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el} | n \rangle = \delta_{en} \underline{\nabla}_{\underline{R}} \epsilon_n + \frac{i}{\hbar} (\epsilon_n - \epsilon_e) \vec{P}_{en} \quad (\text{III.3.11})$$

bekommen wir

$$\begin{aligned}
 \Delta_{mn} &\approx \frac{i\hbar}{\mu} \sum_k \frac{\vec{A}_{mk}}{\epsilon_m - \epsilon_k} \left(\delta_{kn} \underline{\nabla}_{\underline{R}} \epsilon_n + \frac{i}{\hbar} (\epsilon_n - \epsilon_k) \vec{P}_{kn} + \langle k | \underline{\nabla}_{\underline{R}} V^{AB} | n \rangle \right) = \\
 &= -\frac{m}{\mu} \langle m | \sum_{\underline{e}} \underline{s}_{\underline{e}} | n \rangle \cdot \underline{\nabla}_{\underline{R}} \epsilon_n - \frac{1}{\mu} \sum_k \frac{\epsilon_n - \epsilon_k}{\epsilon_m - \epsilon_k} \vec{A}_{mk} \cdot \vec{P}_{kn} - \frac{m}{\mu} \langle m | \sum_{\underline{e}} \underline{s}_{\underline{e}} | n \rangle \cdot \underline{\nabla}_{\underline{R}} V^{AB} \quad (\text{III.3.12})
 \end{aligned}$$

Der zweite Term ist von der Größenordnung wie (III.3.5), also klein gegen die Radialkopplung (III.3.4). Der erste Term ist nach dem Hellman-Feynman-Theorem (III.3.11) etwa so groß wie dieser mittlere Term. Dasselbe gilt für den letzten Term, der sich vom ersten nur durch den Faktor $\left| \frac{\underline{\nabla}_{\underline{R}} V^{AB}}{\underline{\nabla}_{\underline{R}} \epsilon_n} \right|$ unterscheidet: da sich die Bindungsenergien grob wie V^{AB} verhalten, ist dieser Faktor von der Größenordnung 1. Daher ist Δ_{mn} klein gegen die Radialkopplung (III.3.4).

Wenn wir also in (III.3.2) nur die Terme von $\hat{B}_{mn}$ mitnehmen, die von

derselben Größenordnung wie die Radialkopplung sind, und solche Beiträge vernachlässigen, die um einen Faktor $\frac{m}{\mu}$ oder $\frac{1}{\mu}$ kleiner sind (wobei letzteres die gröbere Näherung darstellt), so bleibt

$$\dot{a}_m(t) = - \sum_n \left[R(\langle m | \partial_R | n \rangle + \frac{i}{2} A_{mn}^R) - \right. \\ \left. - \frac{i}{2} \delta_{m,n \pm 1} \frac{\pm K}{\mu R^2} \left((\hat{f}_y)_{mn} - R \cdot A_{mn}^{x'} \right) \right] a_n(t) e^{-\frac{i}{2} \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt'} \quad (\text{III.3.13})$$

In dieser Näherung treten also als Korrekturen zur PSS-Theorie (I.3) nur Matricelemente des Translationsvektors $\underline{X}$

$$\vec{A}_{mn} = \frac{i}{2} \mu (\epsilon_m - \epsilon_n) \langle m | \underline{X} | n \rangle \quad (\text{III.3.14})$$

auf. Diese Matricelemente sind einfache Dipolmatricelemente im Grenzfall, daß die switching-function $f(\underline{r}, R)$ konstant ist; im allgemeinen Fall müssen sie jedoch durch eine zweidimensionale numerische Integration berechnet werden, was aber auch nicht schwierig ist. (Ein Computerprogramm zur Berechnung der Korrekturmatricelemente $\vec{A}_{mn}$ gebe ich in Anhang E an.) Auf der anderen Seite bleiben die elektronischen Wellenfunktionen φ_m , die Radial- und Corioliskopplungen dieselben wie in der PSS-Theorie, sodaß die von jener Behandlung des Problems bereits vorliegenden numerischen Tabellen weiterhin benutzt werden können. Dies ist für mich der entscheidende praktische Vorteil der hier vorgeführten, von der Idee der klassischen Translationsfaktoren angeregten Methode gegenüber einem vollständigen Basiswechsel à la Mittleman und Tai [26].

III.4 Der Wirkungsquerschnitt in der semiklassischen Näherung

Aus (III.1.2) kann man die Streuamplitude dafür bestimmen, daß in einem Stoß mit Gesamtdrehimpuls (K, M) die Elektronen vom Zustand m in den Zustand n übergehen. Falls die Elektronen bei $t = -\infty$ im Zustand φ_m waren, so war

$$a_m^{MK}(t = -\infty) = a_m^{MK(+)}(R = \infty) = \delta_{mm_0} \quad (\text{III.4.1})$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \tilde{f}_n^{MK}(R \rightarrow \infty) &\rightarrow \frac{1}{ik_0} \left\{ a_n^{MK(+)}(R = \infty) e^{i/k(p_n R - \frac{kK\pi}{2})} e^{i\sigma_n} - \right. \\ &\quad \left. - \delta_{mm_0} e^{-i/k(p_{m_0} R - \frac{kK\pi}{2}) - i\sigma_{m_0}} \right\} \quad (\text{III.4.2}) \end{aligned}$$

Dabei haben wir die Phasenverschiebung σ_n definiert als

$$\sigma_n = \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{k} \int_{R_0}^R k k_n(R') dR' - k_n R + \frac{K\pi}{2} \right\} \quad (\text{III.4.3})$$

Aus (III.4.2) liest man das Streumatrixelement in der rotierenden Basis φ_m ab [29]:

$$\int_{m_0 \rightarrow n}^{MK} = a_n^{MK}(t = \infty) \sqrt{\frac{p_n}{p_{m_0}}} e^{i(\sigma_n + \sigma_{m_0})} \quad (\text{III.4.3})$$

Den gesamten Wirkungsquerschnitt im laborfesten (d. h. nicht rotierenden) System für den Übergang $m_0 \rightarrow n$ erhält man daraus, indem man mit den Winkelfunktionen $\mathcal{Y}_{nm}^K, \mathcal{Y}_{nm}^{*K}$ multipliziert, über M mittelt und über alle Werte von K summiert und quadriert. Diese Rechnung im Detail durchzuführen ist langwierig. Die Summe über K wird dabei in ein Integral umgeschrieben [40, 41] und nach der Sattelpunktmethode integriert. Der Sattelpunkt K_0 des Integranden liegt dabei in der Nähe des K -Wertes, der dem Streuwinkel θ über die klassische Rutherfordbahn

entspricht [40,41], und zwar umso genauer, je größer K_0 ist. Da für große K_0 sich die Beiträge der dem Sattelpunkt benachbarten Drehimpulse sehr bald weginterferieren, ist der Sattelpunkt scharf ausgeprägt, d. h. der Integrand ist nur über einen Bereich um K_0 von Null verschieden, in welchem die Amplituden $a_n^{K_0}(\infty)$ nur schwach variieren [41]. Unter diesen Bedingungen ist die Sattelpunktmethode anwendbar, d. h. man kann die Amplitude $\frac{1}{2K_0+1} \sum_M a_n^{K_0}(\infty)$ am Sattelpunkt aus dem Integral herausziehen. Das verbleibende Integral enthält keine Amplituden $a_n^{K_0}(\infty)$ mehr, sondern nur noch Beiträge von der Bahnbewegung, die wegen der WKB-Näherung (III.4.2) gerade den Rutherford-Streuquerschnitt liefern (bzw., falls die mittlere Elektronenbindungsenergie $\epsilon_0(R)$ in (II.5.18) verschieden von Null gewählt wird, einen modifizierten Rutherfordquerschnitt [36]). Wir erhalten also

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m_0 \rightarrow n} = \left| a_n^K(\infty) \right|_{K=a \cot \frac{\chi}{2}}^2 \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ruth.}} \quad (\text{III.4.5})$$

mit $a = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E}$. (Hierbei ist $a_n^K(\infty)$ die über M gemittelte Amplitude.) Ich möchte dabei noch einmal betonen, daß bei der Ableitung dieser Formel die halbklassische Näherung alleine nicht ausreicht, sondern zusätzlich noch angenommen werden muß, daß die dabei auftretenden Bahndrehimpulse der Kernbewegung K sehr groß sind. Bei Proton-Wasserstoff-Kollisionen bei Energien um 500 eV ist dies z. B. nicht erfüllt, und obwohl auch dort der Sommerfeldparameter groß ist, d. h. die semiklassische Näherung gut ist, liefert die Formel (III.4.5) schlechte Resultate [41].

IV. Ankopplung an das Strahlungsfeld

Außer den durch die Kernbewegung induzierten elektronischen Übergängen gibt es natürlich auch Übergänge, die mit der Absorption oder Emission von Photonen verbunden sind, z. B. wenn ein durch die Dynamik angeregtes Elektron über einen Strahlungszerfall in einen niedrigeren Zustand zurückfällt. In einem solchen Prozeß bleibt die Zahl der Photonen nicht konstant; deshalb muß man bei der Beschreibung von Strahlungsübergängen zur zweiten Quantisierung übergehen (eine Notwendigkeit, die sich selbstverständlich auch dann ergibt, wenn man durch die Bahnbewegung induzierte oder -in überkritischen Stößen- spontane Elektron-Positron-Paarerzeugung [13,47] beschreiben möchte.). Vor kurzem wurde von Kirsch [19,42] eine feldtheoretische Formulierung der Theorie der Strahlungsübergänge in Schwerionenstößen entwickelt. Wenn ich im folgenden den Einfluß der Translationseffekte auf die Strahlungsübergänge untersuche, so halte ich mich in der Formulierung weitgehend an die Arbeit von Kirsch [42].

IV.1 Formulierung in zweiter Quantisierung [42]

Der Lagrange-Operator für das Gesamtsystem aus Kernen, Elektronen und Photonen lautet

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}} = & \hat{\phi}_e (i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - m_0 c) \hat{\phi}_e + \mathcal{L}_N + \frac{1}{2} (\partial_\mu \hat{A}_\nu) (\partial^\mu \hat{A}^\nu) + \\ & + \frac{1}{2c} \{ \hat{j}_\mu^e, \hat{A}^\mu \} + \frac{1}{2c} \{ \hat{j}_\mu^A + \hat{j}_\mu^B, \hat{A}^\mu \} \end{aligned} \quad (\text{IV.1.1})$$

$\hat{\mathcal{L}}_N$ ist der nukleare Anteil des Lagrangeoperators, $\hat{\phi}_e, \hat{A}_\mu$ sind die Feldoperatoren für das Elektronen- und Photonenfeld. Der Elektronenstrom ergibt sich durch minimale Kopplung an den Dirac-Operator zu

$$\hat{j}_\mu^e = -\frac{e}{2} [\hat{\Phi}_e, \gamma_\mu \hat{\Phi}_e] \quad (\text{IV.1.2})$$

Die Kernströme $\hat{j}_\mu^A, \hat{j}_\mu^B$ lassen sich aus $\hat{\mathcal{L}}_N$ ableiten: Wenn wir nichtrelativistische Kernbewegung annehmen und den Spin der Kerne gegen den Bahndrehimpuls sowie innere Anregungen der Kerne vernachlässigen (Streuung unterhalb der Coulombbarriere), so werden die Kerne durch Schrödinger-Operatoren beschrieben:

$$\hat{\mathcal{L}}_N = \sum_{K=A,B} [\hat{\Phi}_K^+ i\hbar \partial_t \hat{\Phi}_K - \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla \hat{\Phi}_K^+ \cdot \nabla \hat{\Phi}_K] \quad (\text{IV.1.3})$$

Durch minimale Kopplung folgt daraus für den Kernstrom:

$$\hat{j}_\mu^K = z_{Ke} \left(\hat{\Phi}_K^+ \hat{\Phi}_K ; \frac{i\hbar}{2M_K} [\hat{\Phi}_K \nabla \hat{\Phi}_K^+ - \hat{\Phi}_K^+ \nabla \hat{\Phi}_K] - \right. \\ \left. - \frac{z_{Ke}}{M_K} \underline{\hat{A}} \cdot \hat{\Phi}_K^+ \hat{\Phi}_K \right) \quad (K = A, B) \quad (\text{IV.1.4})$$

An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß bisher alle Koordinaten und Impulse auf das Laborsystem bezogen werden, also die Schwerpunktsbewegung noch enthalten. Diese abzutrennen ist in dieser Formulierung schwierig (siehe Abschnitt IV.2). Durch Variation von $\int \mathcal{L} d\mathbf{x}$ nach den Feldern erhält man die Bewegungsgleichungen im Laborsystem:

$$(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - m_0 c) \hat{\Phi}_e = \frac{e}{2c} \{ \gamma_\mu \hat{\Phi}_e, \hat{A}^\mu \} \quad (\text{IV.1.5})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_K} (\nabla - i \frac{ze}{\hbar c} \underline{A})^2 + \frac{z_{Ke}}{c} A_0 \right) \hat{\Phi}_K = i\hbar \partial_t \hat{\Phi}_K \quad (K=A,B) \quad (\text{IV.1.6})$$

$$\square \hat{A}_\mu = 4\pi (\hat{j}_\mu^e + \hat{j}_\mu^A + \hat{j}_\mu^B) \quad (\text{Lorentzgleichung}) \quad (\text{IV.1.7})$$

Die Lösung der letzten Gleichung wird formal gegeben durch

$$\hat{A}_\mu = \hat{A}_\mu^{(+)} + \hat{A}_\mu^e + \hat{A}_\mu^A + \hat{A}_\mu^B \quad (\text{IV.1.8})$$

wobei

$$\square \hat{A}_\mu^{(+)} = 0 \quad (\text{IV.1.9a})$$

$$\hat{A}_\mu^K(x) = 4\pi \int d^4y D_{\mu\nu}^{\text{ret}}(x-y) \dot{j}_\nu^K(y) \quad (K=e, A, B) \quad (\text{IV.1.9b})$$

$D_{\mu\nu}^{\text{ret}}(x-y)$ ist der retardierte Photonenpropagator, $\hat{A}_\mu^{(+)}$ das freie einlaufende Photonenfeld; $\hat{A}_\mu^e, \hat{A}_\mu^A, \hat{A}_\mu^B$ sind die retardierten elektromagnetischen Potentiale, die durch die Ströme der Elektronen und Kerne erzeugt werden. Um die ersten beiden Bewegungsgleichungen (IV.1.5), (IV.1.6) zu lösen, vernachlässigen wir zunächst die Rückwirkung der Elektronen auf den Kernstrom (dies ist für schwere Systeme eine gute Näherung) sowie die Wechselwirkung der Kerne mit ihrem eigenen Feld und mit dem freien Photonenfeld. Dann wird die Kernbewegung unabhängig von den Elektronen, und wir erhalten aus (IV.1.6)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_K} (\nabla - \frac{iZ_K e}{\hbar c} \underline{A}^B)^2 + \frac{Z_K e}{c} A_0^B \right] \hat{\phi}_A = i\hbar \partial_t \hat{\phi}_A \quad (\text{IV.1.10})$$

und eine entsprechende Gleichung mit vertauschten Indizes $A \leftrightarrow B$. Aus der Lösung läßt sich über (IV.1.4) der Kernstrom bestimmen. Wenn wir (IV.1.10) halbklassisch nähern, erhalten wir klassische Trajektorien $\underline{R}_K(t)$ ($K=A, B$) (im Laborsystem), und die klassischen Kernströme lauten [43]

$$\dot{j}_\mu^K(x, t) = Z_K e \delta^{(3)}(x - \underline{R}(t)) \cdot \left(1, \frac{1}{c} \dot{\underline{R}}_K(t) \right) \quad (K=A, B) \quad (\text{IV.1.11})$$

Im folgenden soll auch der Einfluß des einlaufenden Photonenfeldes $\hat{A}_\mu^{(+)}$ vernachlässigt werden (keine von außen eintreffende Strahlung, keine elektromagnetischen Nullpunktsschwingungen). Dann lautet (IV.1.5)

$$d\hat{\phi}_e = \frac{e}{2c} \{ \gamma^\mu \hat{\phi}_e, \hat{A}_\mu^e \} \quad (\text{IV.1.12})$$

mit

$$\hat{d} \equiv i\hbar \gamma^\mu \left[\partial_\mu + \frac{ie}{\hbar c} (A_\mu^A + A_\mu^B) \right] - m_0 c \quad (\text{IV.1.13})$$

Dabei sind $A_\mu^{A,B}$ die aus den klassischen Strömen (IV.1.11) nach (IV.1.9b) berechneten klassischen retardierten Potentiale. In der Coulombbeziehung $\nabla \cdot \underline{A} = 0$ ergibt sich für die Zeitkomponente des Vektorfeldes

$$A_0^A(\underline{r}, t) + A_0^B(\underline{r}, t) = \frac{z_A e}{|\underline{r} - \underline{R}_A(t)|} + \frac{z_B e}{|\underline{r} - \underline{R}_B(t)|} \quad (\text{IV.1.14})$$

Dies ist gerade das molekulare Zweizentrenpotential, das als Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen im molekularen Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{el}(\underline{r}, \underline{R})$ (II.1.6) enthalten ist.

Die Raumkomponenten lassen sich am einfachsten in der Lorentzbeziehung $\nabla \cdot \underline{A} = 0$ bestimmen, wenn man Retardierungseffekte vernachlässigt. Dazu werden in der Gleichung $\square A_\mu = \left(\frac{\partial^2}{c^2} - \nabla^2 \right) A_\mu = 4\pi j_\mu$ die Zeitableitungen vernachlässigt (mit dem Argument, daß die Quellen des Potentials sich viel langsamer als die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Potentials c bewegen). Nach [68] sollte diese Näherung sehr gut sein (Abweichungen im Potential $\leq 0.1\%$). Damit erhält man in Lorentzbeziehung [16, 43]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 (\underline{A}^A + \underline{A}^B) &\cong -4\pi (j^A + j^B) \\ \Rightarrow \underline{A}^A(\underline{r}, t) + \underline{A}^B(\underline{r}, t) &\cong \frac{z_A e \dot{\underline{R}}_A(t)/c}{|\underline{r} - \underline{R}_A(t)|} + \frac{z_B e \dot{\underline{R}}_B(t)/c}{|\underline{r} - \underline{R}_B(t)|} \quad (\text{IV.1.15a}) \end{aligned}$$

Um mit (IV.1.14) konsistent zu werden, muß man noch eine Eichtransformation mit (IV.1.15a) vornehmen. Als Vektorpotential in Coulombbeziehung ergibt sich damit [47]

$$\underline{A}^A(\underline{r}, t) + \underline{A}^B(\underline{r}, t) \cong \sum_{\lambda=A,B} \left[\frac{z_\lambda e \dot{\underline{R}}_\lambda(t)/c}{|\underline{r} - \underline{R}_\lambda(t)|} + \frac{z_\lambda e}{2c} [\dot{\underline{R}}_\lambda(t) \cdot (\underline{r} - \underline{R}_\lambda(t))] \frac{\underline{r} - \underline{R}_\lambda(t)}{|\underline{r} - \underline{R}_\lambda(t)|^3} \right] \quad (\text{IV.1.15b})$$

Durch (IV.1.15b) werden Magnetfelder definiert, die vom Stromvektor der

Kerne erzeugt werden und die nicht in $\hat{\mathcal{H}}_{\text{mol}}^{ee}(\underline{r}, \underline{R})$ eingeschlossen sind. Diese Magnetfelder führen also zu Kopplungen zwischen den molekularen Zuständen $\phi_n(\underline{r}, \underline{R})$, insbesondere zu einer Zeeman-Aufspaltung, deren Folge eine unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronen mit Spin nach oben bzw. nach unten ist [43]. Die von dieser Zusatzkopplung zu erwartenden Spinanisotropien im δ -Elektronenspektrum sind von Soff [44] untersucht worden und sollen hier nicht weiter besprochen werden.

IV.2 Lösung der Bewegungsgleichung für das Elektronenfeld

Nachdem wir nun die Kernbewegung halbklassisch genähert haben und die entsprechenden klassischen Felder gefunden haben, wollen wir zeigen, wie man die Gleichungen (IV.1.12), (IV.1.13) für das Elektronen- und Photonenfeld löst. Dazu transformieren wir diese Gleichungen zunächst einmal ins Schwerpunktsystem; dies ist hier nur möglich unter Vernachlässigung der Rückstoßeffekte der Elektronenhülle auf die Kerne, weil genau genommen der Schwerpunkt ja vom Zustand (d. h. von der Anzahl und dem Ort der im Zustand des Systems befindlichen Elektronen) abhängt. Wenn wir diese kleinen Korrekturen nicht berücksichtigen, kann die Feldgleichung wie folgt geschrieben werden:

$$\left(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - m_0 c - \frac{e}{c} \gamma^\mu A_\mu^{\text{TC}} \right) \hat{\phi}_e = \frac{e}{2c} \{ \gamma^\mu \hat{\phi}_e, \hat{A}_\mu^e \} \quad (\text{IV.2.1})$$

wobei $A_\mu^{\text{TC}}(\underline{r}, \underline{R}(t))$ das klassische Zweizentrenpotential (IV.1.14/15) ist, ausgedrückt in den Koordinaten $\underline{r}$ (=Abstand zum Kernmassenzentrum CMN) und $\underline{R}(t)$ (=Relativabstand der Kerne auf der klassischen Bahn):

$$A_0^{\text{TC}}(\underline{r}, \underline{R}(t)) = \frac{z_A e}{|\underline{r} + \frac{M_B}{M_N} \underline{R}(t)|} + \frac{z_B e}{|\underline{r} - \frac{M_A}{M_N} \underline{R}(t)|} \equiv V_{\text{TC}}(\underline{r}, \underline{R}(t)) \quad (\text{IV.2.2})$$

$$\begin{aligned} \underline{A}^{\text{TC}}(\underline{r}, \underline{R}(t)) &= \frac{z_B e}{2c} \frac{M_A}{M_N} \frac{\dot{\underline{R}}(t)}{|\underline{r} - \frac{M_A}{M_N} \underline{R}(t)|} - \frac{z_A e}{2c} \frac{M_B}{M_N} \frac{\dot{\underline{R}}(t)}{|\underline{r} + \frac{M_B}{M_N} \underline{R}(t)|} \\ &+ \frac{z_B e}{2c} \frac{M_A}{M_N} \left[\dot{\underline{R}}(t) \cdot \left(\underline{r} - \frac{M_A}{M_N} \underline{R}(t) \right) \right] \frac{\underline{r} - \frac{M_A}{M_N} \underline{R}(t)}{|\underline{r} - \frac{M_A}{M_N} \underline{R}(t)|^3} - \frac{z_A e}{2c} \frac{M_B}{M_N} \left[\dot{\underline{R}}(t) \cdot \left(\underline{r} + \frac{M_B}{M_N} \underline{R}(t) \right) \right] \frac{\underline{r} + \frac{M_B}{M_N} \underline{R}(t)}{|\underline{r} + \frac{M_B}{M_N} \underline{R}(t)|^3} \end{aligned}$$

$\hat{p}_\mu = i\hbar \partial_\mu$ ist der zu $(\underline{r}, t)$ konjugierte Impuls.

Den Feldoperator $\hat{\phi}_e$ entwickeln wir nun folgendermaßen:

$$\hat{\phi}_e(\underline{r}, \underline{R}(t)) = \sum_m \hat{a}_m(t) \hat{T}\left(\frac{m}{\mu} \underline{s}\right) \psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t) \quad (\text{IV.2.3})$$

Hierbei ist $\hat{T}\left(\frac{m}{\mu} \underline{s}\right)$ der Translationsoperator (II.2.13) mit dem Argument

$$\frac{m}{\mu} \underline{s} = \frac{m}{\mu} \frac{f(\underline{r}, \underline{R}(t)) + \lambda}{2} \left(\underline{r} - \frac{f(\underline{r}, \underline{R}(t)) + \lambda}{4} \underline{R}(t) \right) \quad (\text{IV.2.4})$$

d. h. das Analogon zu $\hat{T}(\underline{X})$ für ein einziges Elektron. Als Basis

$$\Psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t) \equiv \hat{T}\left(\frac{m}{\mu} \underline{s}\right) \psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t) \quad (\text{IV.2.5})$$

wählen wir Lösungen der zeitabhängigen Zweizentren-Dirac-Gleichung

$$\left(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - m_0 c - \frac{e}{c} \gamma^\mu A_\mu^{\text{TC}} \right) \Psi_m = 0 \quad (\text{IV.2.6})$$

(Die Basis $\Psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t)$ ist mit der von Kirsch verwendeten identisch.) Dabei soll (im Gegensatz zu Kirsch, der dasselbe für $\bar{\Psi}_m(\underline{r}, \underline{R}, t)$ verlangt) $\psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t)$ eine Überlagerung von stationären adiabatischen Lösungen des molekularen Hamiltonoperators (II.1.6) für ein Elektron sein:

$$\psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t) = \sum_e b_{me}(t) \varphi_e(\underline{r}, \underline{R}(t)) e^{-i/\hbar \int_0^t \epsilon_e(t') dt'} \quad (\text{IV.2.7})$$

wobei

$$\mathcal{H}_{m_0, c}^{\text{rel}} \varphi_e \equiv (\alpha \cdot \hat{p} c + \beta m_0 c^2 + e V_{\text{TC}}(\underline{r}, \underline{R})) \varphi_e(\underline{r}, \underline{R}) = \epsilon_e(\underline{R}) \varphi_e(\underline{r}, \underline{R}) \quad (\text{IV.2.8})$$

Nach unseren Überlegungen aus Abschnitt II haben die durch (IV.2.7) darstellbaren nicht die richtige Asymptotik, da sie für $R \rightarrow \infty$ nicht den Translationseffekt durch die Bewegung des Elektrons mit einem der Kerne enthalten. Dies wird durch den Operator $\hat{T}\left(\frac{m}{\mu} \underline{s}\right)$ korrigiert, sodaß die Lösungen $\Psi_m = \hat{T} \psi_m$ bereits den Translationseffekt einschließen. Daher

erzeugen die Operatoren $\hat{a}_m^+(t)$ in (IV.2.3) Elektronen in Eigenzuständen des zeitabhängigen Zweizentren-Diracoperators, die bereits die richtige Asymptotik für $R \rightarrow \infty$ haben. Wenden wir $\hat{a}_m^+(t)$ Z' -mal auf das Vakuum an, so enthält der zugehörige Z' -Elektronenzustand $\hat{A}(\Psi_{m_1} \dots \Psi_{m_{Z'}})$ (der Antisymmetrisierungsoperator $\hat{A}$ macht aus dem Produkt $\Psi_{m_1} \dots \Psi_{m_{Z'}}$ eine Slaterdeterminante) den Translationsoperator

$$\prod_{i=1}^{Z'} \hat{T}\left(\frac{m}{\mu} \underline{s}_i\right) = \hat{T}\left(\sum_{i=1}^{Z'} \frac{m}{\mu} \underline{s}_i\right) + O\left(\frac{m^2}{\mu^2}\right) \cong \hat{T}(\underline{x}), \quad (\text{IV.2.9})$$

also gerade den aus Kapitel II bekannten Translationsoperator für eine Konfiguration aus Z' Elektronen.

Die Erzeuger $\hat{a}_m^+(t)$ werden zeitunabhängig, wenn wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigen [42]. In diesem Fall bilden die Ψ_m für alle Zeiten eine vollständige orthonormierte Basis, und eine Slaterdeterminante aus Ψ_m 's bleibt für alle Zeiten als solche erhalten.

Hätten wir $\Psi_m(\underline{r}, \underline{R}, t)$ entsprechend (IV.2.7) entwickelt und in die zeitabhängige Diracgleichung eingesetzt [42], so hätten wir die gekoppelten Kanalgleichungen der PSS-Theorie erhalten, d. h. die entsprechenden Besetzungsamplituden wären asymptotisch nicht konstant geworden. Setzen wir dagegen die Entwicklung (IV.2.7) in (IV.2.6) ein und projizieren analog dem Vorgehen in Abschnitt II, III die adiabatischen Zustände φ_m und den Translationsoperator heraus, so erhalten wir folgenden Satz gekoppelter Kanalgleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{b}_{mn}(t) = & - \sum_l b_{ml}(t) \left\{ \langle \varphi_n | \partial_t | \varphi_l \rangle - \frac{m}{\mu \hbar^2} \langle \varphi_n | [\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{rel}, \underline{s}] | \varphi_l \rangle \right\} \mu \dot{\underline{R}} - \\ & - \frac{i}{\hbar} \langle \varphi_n | e_{\underline{s}} \cdot \underline{A}^T | \varphi_l \rangle \} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_l) dt'} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.10})$$

Setzen wir darin die Identität

$$\partial_t = \dot{\underline{R}} \cdot \partial_{\underline{R}} - \frac{i}{\hbar} \omega_y \cdot \underline{J}_y \quad (\text{IV.2.11})$$

ein, so folgt ($\tilde{A}_{ne} \equiv \frac{i}{\hbar} m \langle n | [\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{rel}, \underline{s}] | l \rangle$):

$$\dot{b}_{mn}(t) = - \sum_l b_{ml}(t) \left\{ \dot{R} \langle n | \partial_R | l \rangle + \frac{i}{\hbar} \tilde{A}_{ne}^R \right\} - \\ - \frac{i}{\hbar} \delta_{n,l_2 \pm 1} \omega_\gamma \left[\langle \hat{F}_\gamma \rangle_{ne} - R A_{ne}^x \right] - \frac{i}{\hbar} \langle n | e_{\mathbf{x}} \cdot \underline{A}^{\tau c} | l \rangle \} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_l) dt'} \quad (\text{IV.2.12})$$

Diese Gleichungen sind dieselben wie (III.3.12) für ein Elektron bis auf den vom Kernmagnetfeld herrührenden Zusatzterm $\sim e_{\mathbf{x}} \cdot \underline{A}^{\tau c}(\underline{r}, \underline{R})$, der daher kommt, daß in der adiabatischen Basis (IV.2.8) nur der skalare Anteil des Zweizentrenpotentials $A_{\mu}^{\tau c}(\underline{r}, \underline{R})$ berücksichtigt ist. Im Gegensatz zu dem oben geschilderten Vorgehen à la Kirsch liefert also das hier beschriebene Verfahren asymptotisch konstante Besetzungsamplituden $b_{mn}(t)$. Bei der Ableitung von (IV.2.10) wurden kleine Terme wie Δ_{ne} und das vektorielle Analogon $\langle n | \underline{A}^{\tau c}(\underline{r}, \underline{R}) - \underline{A}^{\tau c}(\underline{r}, \underline{R} - \frac{\hbar}{m_e \mathbf{v}}) | l \rangle$ vernachlässigt. Außerdem gingen durch die etwas pauschale Formulierung der halbklassischen Näherung der Kernbewegung in Abschnitt IV.1 Rückstoßeffekte (der Term $\frac{(\sum p_i)^2}{2M_N}$ in $\mathcal{H}_{\text{mol}}$ ist in (IV.2.8) nicht enthalten) sowie Terme $\sim j^2$ verloren. Da diese Korrekturen klein sind, verzichte ich in dieser Arbeit auf die Herleitung dieser Terme im Rahmen der feldtheoretischen Beschreibung.

Durch Lösen der Gleichungen (IV.2.12) wird über (IV.2.7) und (IV.2.5) der Feldoperator $\hat{\phi}_e$ (IV.2.3) vollständig bestimmt, da wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt haben und deshalb die Operatoren $\hat{a}_{\mathbf{m}}^{\pm}(t)$ konstant und zur Zeit $t \rightarrow -\infty$ festgelegt sind. Dann läßt sich aus (IV.1.9b) für $K=e$ das Photonenfeld $\hat{A}_{\mu}^e$ bestimmen und das Photonspektrum zur Zeit $t \rightarrow +\infty$ berechnen. Dieses weitere Vorgehen wird von Kirsch [42] im Detail beschrieben und kann direkt übernommen werden, da $\hat{A}_{\mu}^e$ nicht von R abhängt und sich bei der Berechnung der Erwartungswerte des Photonenfeldes die Translationsoperatoren aus (IV.2.3) herausheben. Somit liegt die einzige Modifikation der Theorie von Kirsch in den korrigierten gekoppelten Kanalgleichungen (IV.2.12) zur Bestimmung der elektronischen Besetzungsamplituden.

V. Die Beschreibung von Kontinuumsselektronen

Aus den Ableitungen in Abschnitt II und III ergibt sich (und das wurde an den entsprechenden Stellen auch immer betont), daß die Matrixelemente $\vec{A}_{mn}$ asymptotisch die von der Dynamik der Kerne induzierten Kopplungen nur unter einer wichtigen Voraussetzung aufheben: einer der beiden Zustände φ_m, φ_n muß in diesem Grenzfall in ein Produkt aus atomaren Wellenfunktionen zerfallen, d. h. die Eigenschaft (II.2.3) besitzen. (Wegen der Hermitizität von $\hat{H}'(\underline{r}, \underline{R})$ genügt es, wenn einer dieser beiden Zustände diese Eigenschaft hat.) Alle gebundenen Zustände φ_n , d. h. alle Zustände, die kein Elektron mit Energie $|\epsilon| \geq mc^2$ enthalten, erfüllen diese Bedingung, weil sie asymptotisch durch den Einfluß der Kernfelder um die Kerne lokalisiert werden, während der gegenseitige Einfluß der beiden Ionen mit wachsendem R verschwindet. Dagegen macht man sich schnell klar, daß Elektronen aus dem Kontinuum durch Wellenfunktionen beschrieben werden, die die Eigenschaft (II.2.3) nicht besitzen: Wählen wir als Kontinuumsbasis die Zweizentren-Coulomb-Wellenfunktionen zur Energie $\hbar\omega$ ($|\hbar\omega| \geq mc^2$), so sind diese Wellen über den ganzen Raum ausgebreitet (ihre Amplitude fällt für $r \rightarrow \infty$ mit $1/r$ ab). Deshalb spüren diese Wellenfunktionen (auch für ein einziges Elektron) immer den Einfluß beider Kerne, d. h. die asymptotische Coulombphasenverschiebung hängt von beiden Kernfeldern und insbesondere auch vom Abstand R der beiden Kerne ab [45, 46]. Die Zweizentrencoulombwelle läßt sich daher nie alleine durch die Koordinate $\tilde{\underline{r}}_A$ bzw. $\tilde{\underline{r}}_B$ ausdrücken, sondern wird immer von beiden (d. h. aber auch von $\underline{R}$ bzw. $\underline{R}_{AB}$) abhängen. Deshalb treten zwischen den Coulombwellen $\vec{P}_{mn}$ -Kopplungen auf (das sog. Kontinuum-Kontinuum-Rearrangement [47, 15]), die asymptotisch nicht durch unsere Matrixelemente $\vec{A}_{mn}$ aufgehoben werden.

Deshalb geht für Kontinuumsselektronen die Idee der Translationsoperatoren schief: sie können nicht mehr die gewünschte Aufhebung der langreichweitigen Kopplungen leisten. Auf der anderen Seite sagt uns die physikalische Anschauung, daß sich die Kontinuumsselektronen (die sich

bereits bei einigen 10 keV fast mit Lichtgeschwindigkeit bewegen) schnell aus dem Einflußbereich des Zweizentrenpotentials herauslaufen, das ja in der Realität nur eine endliche Reichweite hat, und deshalb zumindest asymptotisch keine Anregungen mehr erfahren sollten. Offenbar ist die Zweizentrencoulombbasis zur Beschreibung dieser anschaulichen Vorstellung nicht geeignet. Der Grund dafür ist einfach: aus dem Wechselwirkungsbereich herauslaufende Elektronen müssen durch räumlich lokalisierte Wellenpakete anstatt durch über den ganzen Raum ausgebreitete Coulombwellen beschrieben werden. In einer Basis aus Wellenpaketen können wir hoffen, den asymptotischen Anregungen zu entgehen. Leider ist die Konstruktion einer solchen Basis alles andere als trivial. Zunächst gibt es in der Literatur noch keine Kontinuumslösungen der Zweizentren-diracgleichung, aus denen man die Pakete aufbauen könnte. Darüberhinaus stellt es sich als ziemlich schwer heraus, eine vollständige orthogonale Basis mit den gewünschten Lokalisierungseigenschaften zu konstruieren. In dieser Arbeit möchte ich deshalb nicht den Weg über die Zweizentren-coulombwellen gehen, sondern eine einfachere Möglichkeit wählen. Ich benutze eine Basis, die schon per Konstruktion asymptotisch in eine atomare Basis übergeht und deshalb das Problem der spuriösen langreichweitigen Kopplungen nicht mehr aufkommen läßt. So bleibt nur zu zeigen, daß sich in dieser Basis auch alle anderen Kopplungen berechnen lassen, und daß sie für $R \rightarrow \infty$ verschwinden. Diese Methode soll in diesem Abschnitt vorgeführt werden.

Warum interessiert uns eigentlich eine solch genaue Beschreibung des Kontinuums? Zur Bestimmung des Ionisationsquerschnitts [17,48] oder auch des Energiespektrums der δ -Elektronen [17,49,50] (der im Stoß in hoch-energetische Kontinuumszustände angeregten Elektronen) reicht auch eine weniger komplizierte Behandlung aus, wie Rechnungen von Soff, Reinhardt und anderen [17,51,52] gezeigt haben. Es gibt allerdings eine Meßgröße, die sich mit der von diesen Autoren angewandten Monopolnäherung (nur der Monopolanteil des Zweizentrenpotentials wird berücksichtigt) nicht bestimmen läßt: die Winkelverteilung der δ -Elektronen [49,50]. Um diese Größe in Theorie und Experiment vergleichen zu können, ist eine exakte

Beschreibung des Kontinuums im Feld zweier Kerne nötig. In Abschnitt V.5 werde ich zeigen, wie man im Rahmen des im folgenden dargestellten Formalismus Winkelverteilungen für δ -Elektronen berechnen kann.

V.1 Die Basis für die Kontinuumsselektronen

Die folgende Formulierung läuft darauf hinaus, daß gebundene und Kontinuumsselektronen in verschiedenen Basen beschrieben werden: Während die gebundenen Elektronen in der molekularen Basis beschrieben werden, für die wir den ganzen Translationsoperatoren-Formalismus entwickelt haben, sollen die Kontinuumsselektronen in einer neuen, quasiatomaren Basis beschrieben werden, die für $R \rightarrow \infty$ in eine atomare Basis um Kern A (B) übergeht und in welcher sich deshalb die Anwendung von Translationsoperatoren erübrigt. Diese neue Basis wird natürlich nicht orthogonal auf den gebundenen molekularen Zuständen sein, und außerdem werden zusätzliche Kopplungen durch das Zweizentrenpotential auftreten. All diese Punkte müssen berücksichtigt werden.

Damit die Aufspaltung in gebundenen und Kontinuumsanteil einer Elektronenkonfiguration möglich ist, müssen wir verlangen, daß das Z' -Elektronen-Problem in Z' Einteilchenprobleme zerfällt. Deshalb werden wir den Rückstoßterm $\frac{(\sum p_i)^2}{2M_W}$ und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigen. Dann lassen sich die Elektronenkonfigurationen als Slaterdeterminanten schreiben:

$$\varphi_m(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_2; \underline{R}) = \mathcal{A} \left\{ \varphi_{m_1}(\underline{r}_1, \underline{R}) \dots \varphi_{m_K}(\underline{r}_K, \underline{R}) \tilde{\varphi}_{\omega_{K+1}}(\underline{r}_{K+1}, \underline{R}) \dots \tilde{\varphi}_{\omega_2}(\underline{r}_2, \underline{R}) \right\} \quad (\text{V.1.1})$$

Dabei ist $\mathcal{A}$ der Antisymmetrisierungsoperator, K die Anzahl der gebundenen Elektronen, $\varphi_{m_i}(\underline{r}_i, \underline{R})$ sind gebundene molekulare Einelektronenzustände mit Energien $|\epsilon_i(R)| \ll mc^2$, und die $\tilde{\varphi}_{\omega_i}(\underline{r}_i, \underline{R})$ sind die noch zu bestimmenden Einelektronen-Kontinuumswellen mit Energien $|\hbar\omega_i| \gg mc^2$.

Wir wollen nun die Kriterien zur Konstruktion einer Kontinuumsbasis

diskutieren. Um asymptotisch die Eigenschaft (II.2.3) zu garantieren, wäre es am einfachsten, wenn die $\tilde{\varphi}_\omega$ für $R \rightarrow \infty$ in atomare (Einzentren-) Coulombwellen um Kern A oder B übergängen. Im molekularen Grenzfall sollten die Elektronen allerdings die gesamte Kernladung $Z_A + Z_B$ spüren. Außerdem treten wahrscheinlich im molekularen Grenzfall schlimme Kopplungen vom Potential des Kerns B auf, wenn die $\tilde{\varphi}_\omega$ quasiautomare Coulombwellen um Kern A sind, und umgekehrt; deshalb sollte das quasiautomare Potential für $R \rightarrow 0$ bei $\underline{r}=0$, d. h. im Kernmassenzentrum sitzen. In diesem Fall sind für $R \rightarrow 0$ die $\tilde{\varphi}_\omega$ quasiautomare Monopolwellen zur Ladung $Z_A + Z_B$, und es bleiben nur noch Kopplungen an die höheren Multipole des Zweizentrenpotentials übrig.

Im weiteren müssen wir uns festlegen, ob die $\tilde{\varphi}_\omega$ asymptotisch zum Kern A oder B gehören sollen. Da alle Elektronen, die nicht gerade ganz knapp oberhalb $|\hbar\omega| = mc^2$ sitzen, das Gebiet der Wechselwirkung mit den Kernen schnell verlassen, sollte diese Wahl die Ergebnisse nicht stark beeinflussen. Wir wählen willkürlich den Kern A:

$$\tilde{\mathcal{H}}^A(\underline{p}, R) = \underline{\alpha} \cdot \hat{\underline{p}}_p c + \beta m_0 c + \tilde{V}(\underline{p}) \quad (\text{V.1.2})$$

mit

$$\underline{p} = \underline{r} - \tilde{g}(R) \underline{R} \begin{cases} \underline{r} & \text{für } R \rightarrow 0 \\ \underline{r}_A = \underline{r} + \frac{M_B}{M_A} \underline{R} & \text{für } R \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{V.1.3})$$

und

$$\tilde{V}(\underline{p}) = \begin{cases} - \frac{(Z_A + \tilde{g}(R) Z_B) e^2}{\rho} & \rho \geq \frac{1}{2} \tilde{g}(R) R \\ - \frac{2(Z_A + \tilde{g}(R) Z_B) e^2}{\tilde{g}(R) R} & \rho < \frac{1}{2} \tilde{g}(R) R \end{cases} \quad (\text{V.1.4})$$

$\hat{\underline{p}}_p = -i\hbar \nabla_p$ ist der zu $\underline{p}$ konjugierte Impuls. Das Potential (V.1.4) enthält für $R \rightarrow 0$ den Monopolanteil des Zweizentrenpotentials (wie er von Soff

und Reinhardt benutzt wurde [3,15-17,47]) bis auf kleine Terme, die von der Massenasymmetrie herkommen und auf jeden Fall endlich bleiben^{*)}. In Abbildung 1 ist die Definition des quasiatomaren Potentials $\tilde{V}(\rho)$ veranschaulicht.

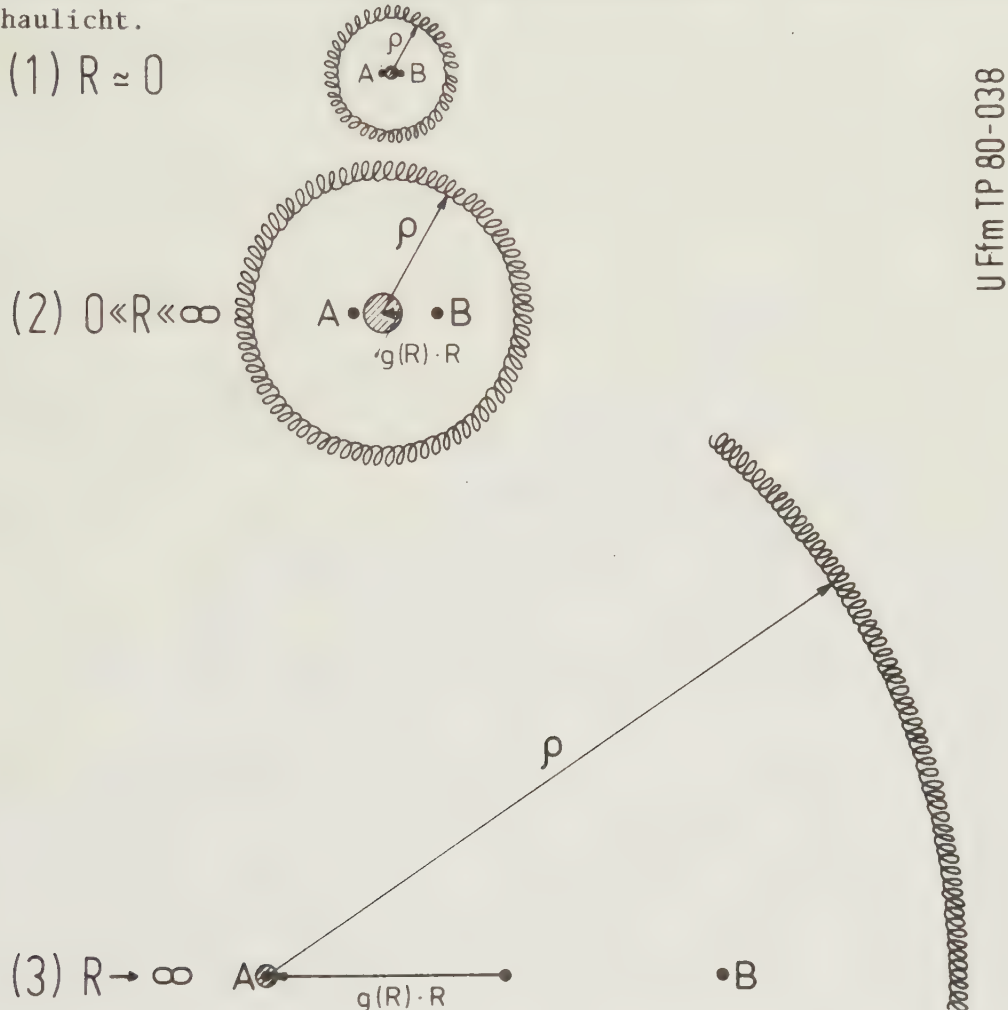


Fig. 1: veranschaulicht das quasiatomare Potential $\tilde{V}(\rho)$ für verschiedene Kernabstände sowie ein in diesem Potential befindliches auslaufendes Elektronenwellenpaket.

^{*)} (V.1.4) liefert für kleine R den Monopolanteil des Zweizentrenpotentials für Punktkerne. Dies kann man verbessern, indem man $\tilde{g}(R)$ so definiert, daß sich für kleine R das Monopolpotential für ausgedehnte Kerne [3] ergibt.

Die Funktionen $g(R), \tilde{g}(R)$ sollen den Randbedingungen genügen:

$$g(R) \xrightarrow{R \rightarrow 0} 0 \quad ; \quad g(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -\frac{M_B}{M_N} \quad (\text{V.1.5})$$

$$\tilde{g}(R) \xrightarrow{R \rightarrow 0} 1 \quad ; \quad \tilde{g}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 \quad (\text{V.1.6})$$

Als Kontinuumsbasis nehmen wir nun die Eigenzustände zu $\tilde{\mathcal{H}}^A(\underline{q}, R)$:

$$\tilde{\mathcal{H}}^A(\underline{q}, R) \tilde{\varphi}_\omega^A(\underline{q}, R) = \hbar\omega \tilde{\varphi}_\omega^A(\underline{q}, R); \quad |\hbar\omega| \geq m_0 c^2 \quad (\text{V.1.7})$$

Dies sind normale relativistische Einzentren-Coulombwellenfunktionen [53]. Ihr asymptotisches Verhalten ist gegeben durch ($\delta_k(\underline{q}, \omega)$ ist die logarithmisch anwachsende Coulombphase):

$$\tilde{\varphi}_\omega^A(\underline{q}, R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\hbar\omega + m_0 c^2}{\pi p c}} \frac{\cos(p\rho + \delta_k(\underline{q}, \omega))}{\rho} \chi_k^\mu \\ \sqrt{\frac{\hbar\omega - m_0 c^2}{\pi p c}} \frac{\sin(p\rho + \delta_k(\underline{q}, \omega))}{\rho} \chi_{-k}^\mu \end{pmatrix} \quad (\text{V.1.8})$$

d. h. $\tilde{\varphi}_\omega^A$ oszilliert mit einer Wellenlänge $\lambda \approx 2\pi\lambda_c = 2426 \text{ fm}$ und mit einer Amplitude, die mit $1/\rho$ abfällt. Dieser Abfall der Amplitude ist allerdings zu schwach, als daß die Wechselwirkung von $\tilde{\varphi}_\omega^A$ mit dem Potential des Kerns B mit $R \rightarrow \infty$ verschwinden würde. Um die Kopplungen mit V^B für $R \rightarrow \infty$ zum Verschwinden zu bringen, müssen wir aus den $\tilde{\varphi}_\omega^A$ Wellenpakete bilden, die schneller als $1/\rho$ abfallen. Allgemein sieht solch ein Wellenpaket folgendermaßen aus:

$$\Psi_E(\underline{q}, R, t) = \int c_E(\omega) \tilde{\varphi}_\omega^A(\underline{q}, R) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{V.1.9})$$

Dies ist natürlich kein Eigenzustand zu $\tilde{\mathcal{H}}^A$; die mittlere Energie von Ψ_E ist gegeben durch

$$E = \langle \Psi_E | \tilde{\mathcal{H}}^A | \Psi_E \rangle = \iint c_E^*(\omega) c_E(\omega') \langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \tilde{\mathcal{H}}^A | \tilde{\varphi}_{\omega'}^A \rangle e^{+i(\omega - \omega')t} d\omega d\omega'$$

$$= \int \hbar \omega |c_E(\omega)|^2 d\omega \quad (\text{V.1.10})$$

Die $\tilde{\varphi}_\omega^A$ sind auf $\delta(\omega - \omega')$ normiert:

$$\langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \tilde{\varphi}_{\omega'}^A \rangle = \delta(\omega - \omega') \quad (\text{V.1.11})$$

Damit lautet die Orthonormierungsrelation für die Ψ_E

$$\langle \Psi_E | \Psi_{E'} \rangle = \int c_E^*(\omega) c_{E'}(\omega) d\omega = \delta_{EE'} \quad (\text{V.1.12})$$

Diese Relation ist besonders einfach zu realisieren für die sogenannten Weyl-Pakete [54]:

$$\Psi_E(\varrho, R, t) = \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega}} \int_{E_- = E - \frac{\hbar\Delta\omega}{2}}^{E_+ = E + \frac{\hbar\Delta\omega}{2}} \tilde{\varphi}_\omega^A(\varrho, R) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{V.1.13})$$

wenn wir für verschiedene Zustände die Energien $\frac{1}{\hbar}|E' - E| > \Delta\omega$ wählen. Allerdings sind die Weylpakete dann nicht mehr vollständig, denn

$$\sum_E c_E^*(\omega) c_E(\omega') \neq \delta(\omega - \omega') \quad (\text{V.1.14})$$

Wir werden später untersuchen, ob diese Unvollständigkeit in der Praxis wichtig wird. Auf der anderen Seite fallen die Amplituden der Weylpakete $\tilde{\Psi}_E$ für große ϱ wie $1/\varrho^2$ ab (siehe Abschnitt V.3). Dies reicht aus, um die Kopplungen mit dem anderen Kern für $R \rightarrow \infty$ gegen Null abfallen zu lassen, wie in Abschnitt V.3 gezeigt wird.

In Abbildung 2 zeigen wir ein Wellenpaket, das numerisch nach (V.1.13) durch Überlagerung von Einzentrencoulombwellen gewonnen wurde.*)

Die mittlere Energie des Pakets beträgt 2.15 Elektronenmassen, die Breite des Energieintervalls $\hbar\Delta\omega = 0.30 m_e c^2$. Die Energieintegration wurde

*) Ich danke Herrn Dr. G. Soff für das Überlassen des dabei benutzten Programms zur Berechnung der Monopol-Coulombwellen (KONT6).

nach Gauß mit 12 Stützstellen durchgeführt, wozu 12 Einzentrencoulombwellen berechnet werden mußten. (Das Berechnen des Wellenpaketes erforderte 27 sec Rechenzeit.) Die Genauigkeit der Energieintegration ist besser als 10^{-4} , und auch die Einzentrencoulombwellen zeigten bis 40000 fm Fehler $< 10^{-4}$. Man erkennt sehr schön den $1/\rho$ -Abfall der in der Figur aufgetragenen Amplitude von $\rho\Psi_E$, d. h. das Wellenpaket fällt mit $1/\rho^2$ ab, wie es sein soll.

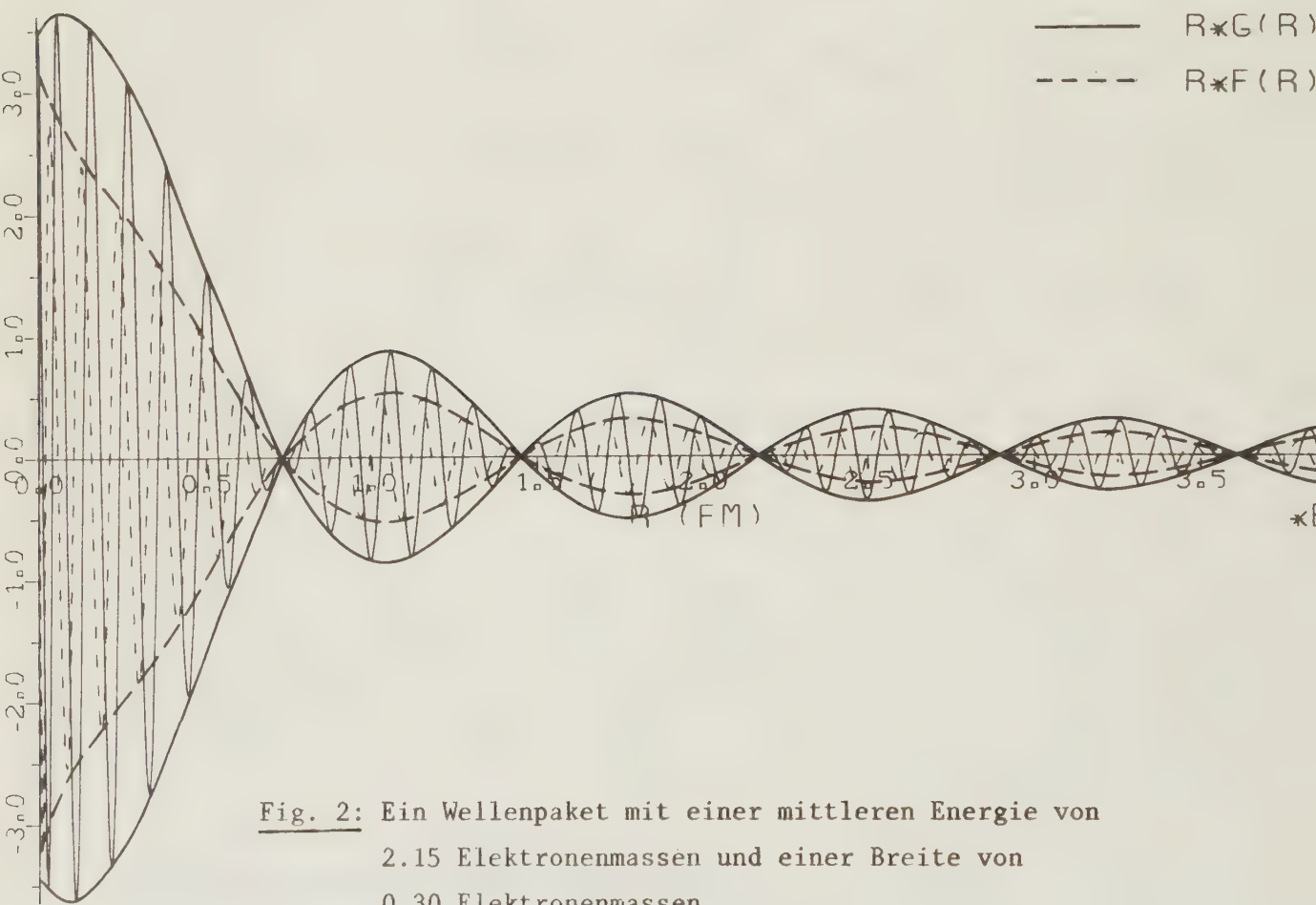


Fig. 2: Ein Wellenpaket mit einer mittleren Energie von 2.15 Elektronenmassen und einer Breite von 0.30 Elektronenmassen.

V.2 Die modifizierten gekoppelten Kanalgleichungen

In diesem Abschnitt wird untersucht, welche Konsequenzen die Verwen-

derung von zwei verschiedenen Basissystemen für gebundene und freie Elektronen für die Struktur der gekoppelten Kanalgleichungen hat.

Zunächst müssen wir den Hamiltonoperator für das Gesamtsystem, soweit er Kontinuumsselektronen betrifft, in die neuen Koordinaten $(\underline{p}, \underline{R})$ umschreiben. Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Kontinuumsselektronen mit anderen Elektronen und des Rückstoßes der Kontinuumsselektronen auf die Kerne $(\frac{g^2(\underline{p})}{2\mu} + \frac{1}{2M_N})(\sum_{i=k+1}^{\infty} \underline{p}_i)^2$ erhalten wir (analog zu Abschnitt II.1):

$$\hat{H}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_k \underline{p}_{k+1} \dots \underline{p}_{\infty}; \underline{R}) = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2\mu} + V^{AB}(\underline{R}) + \mathcal{H}_{mol}^{Kee}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_k; \underline{R}) + \sum_{i=k+1}^{\infty} \hat{K}(\underline{p}_i, \underline{R}) \quad (\text{V.2.1})$$

Hierin ist K die Zahl der gebundenen Elektronen und

$$\mathcal{H}_{mol}^{Kee}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K; \underline{R}) = \sum_{i=1}^K [\alpha^{(i)} \cdot \hat{\underline{p}}_i c + \beta^{(i)} m_0 c^2 + V^{eA}(\underline{r}_i, \underline{R}) + V^{eB}(\underline{r}_i, \underline{R})] + \frac{1}{2M_N} \left(\sum_{i=1}^K \hat{\underline{p}}_i \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^K V^{ee}(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) \quad (\text{V.2.2})$$

der vollständige molekulare Hamiltonoperator (einschließlich Rückstoßterm) für die K gebundenen Elektronen. Die Operatoren $\hat{K}(\underline{p}_i, \underline{R})$ sind gegeben durch

$$\hat{K}(\underline{p}_i, \underline{R}) = \mathcal{H}^A(\underline{p}_i, \underline{R}) + g(\underline{R}) \frac{m_0}{\mu} \alpha^{(i)} \cdot \hat{\underline{p}}_c + \left\{ V^{eA}(|\underline{p}_i + (g(\underline{R}) + \frac{M_B}{M_N}) \underline{R}|) + V^{eB}(|\underline{p}_i + (g(\underline{R}) - \frac{M_A}{M_N}) \underline{R}|) - \tilde{V}(\underline{p}) \right\} \quad (\text{V.2.3})$$

Sie stellen den molekularen Hamiltonoperator für die Kontinuumsselektronen, ausgedrückt durch das quasiatomare $\mathcal{H}^A$ und Korrekturterme, dar. Außer dem Korrekturpotenential $W = (V^{eA} + V^{eB} - \tilde{V})$ treten also noch Zusatzkopplungen vom Relativimpuls $\hat{\underline{p}}$ auf: $g(\underline{R}) \frac{m_0}{\mu} \alpha \cdot \hat{\underline{p}}_c$, die ganz ähnlich dem Operator $\frac{\{\hat{\underline{A}}, \hat{\underline{p}}\}}{2\mu}$ aus Abschnitt II.4 sind. In der Tat, betrachtet man $\frac{\{\hat{\underline{A}}, \hat{\underline{p}}\}}{2\mu}$ für ein einzelnes Elektron, so werden beide Ausdrücke im Grenzfall

$R \rightarrow \infty$ gleich (in $O(\frac{\mu}{R})$), in Übereinstimmung mit Gleichung (II.4.24). Deshalb wissen wir bereits, wie wir die Kopplungen von $g(R) \frac{m_0}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \underline{\hat{p}}_c$ berechnen müssen, und es treten von diesem Term keine neuen Probleme auf.

Wegen der asymptotischen Beziehung (siehe (II.4.22/23))

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\{\hat{A}, \hat{B}\}}{2\mu} \right) \tilde{\varphi}_{\omega}^A(\underline{f}_i, R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\hat{p}_{AB}^2}{2\mu_{AB}} \tilde{\varphi}_{\omega}^A(\underline{f}_A) = 0 \quad (\text{V.2.4})$$

hebt dieser Term asymptotisch die spuriosen elektronischen Anregungen durch den Relativimpuls $\underline{p}$ auf, ohne daß ein Translationsoperator nötig wäre. Dies ist gerade Ausdruck für die Tatsache, daß die $\tilde{\varphi}_{\omega}^A$ asymptotisch bereits als atomare Wellenfunktionen konstruiert worden sind.

Der nächste Schritt ist der Ansatz für die Wellenfunktion. Hier wählen wir

$$\Psi(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K \underline{f}_{K+1} \dots \underline{f}_2; \underline{R}) = \sum_{(m)} \hat{T}(X^K) \chi_{(m)}(\underline{R}) \varphi_{(m)}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K \underline{f}_{K+1} \dots \underline{f}_2; \underline{R}) \quad (\text{V.2.5})$$

mit

$$(m) = (m_K; \omega_{K+1}, \dots, \omega_2) \quad (\text{V.2.6a})$$

$$\varphi_{(m)}(\underline{r}; \underline{f}; \underline{R}) = \hat{\mathcal{A}} \left\{ \varphi_{m_K}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K; \underline{R}) \tilde{\varphi}_{\omega_{K+1}}^A(\underline{f}_{K+1}, R) \dots \tilde{\varphi}_{\omega_2}^A(\underline{f}_2, R) \right\} \quad (\text{V.2.6b})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{rel}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K; \underline{R}) \varphi_{m_K}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K; \underline{R}) = \epsilon_{m_K}(\underline{R}) \varphi_{m_K}(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_K; \underline{R}) \quad (\text{V.2.6c})$$

$$\hat{\mathcal{H}}^A(\underline{f}_i, R) \tilde{\varphi}_{\omega_i}^A(\underline{f}_i, R) = \hbar \omega_i \tilde{\varphi}_{\omega_i}^A(\underline{f}_i, R) \quad (|\hbar \omega_i| \geq m_0 c^2) \quad (\text{V.2.6d})$$

$$\underline{X}^K = \frac{m}{\mu} \sum_{i=1}^K \underline{f}_i \quad (\text{V.2.6e})$$

Somit werden für alle gebundenen Elektronen Translationseffekte eingeschlossen, während die Kontinuumsselektronen keinen Einfluß auf die Streukoordinate haben.

Nun setzen wir (V.2.1) und (V.2.5) in die Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ein und projizieren wie in Abschnitt II.4 die elektronischen Wellenfunktionen und den Translationsoperator heraus. Unsere Wahl (V.2.6e) für den Translationsoperator $\underline{X}^K$ führt dazu, daß bei Transformation des Hamiltonoperators nur $\hat{\mathcal{K}}_{mol}^{kel}$ zum Operator $\hat{A}$ beiträgt:

$$\hat{A}^K = i/\hbar [\hat{\mathcal{K}}_{mol}^{kel}, \underline{X}^K] = m \sum_{i=1}^K \frac{f(x_i, R) + \lambda}{2} \underline{\alpha}^{(i)}_c \quad (V.2.7)$$

Deshalb erhalten wir (mit entsprechenden Näherungen wie in Abschnitt II.4)^{*)}:

$$\sum_{(n)} \langle \varphi_{(n)} | \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V^{AB}(R) + \hat{\mathcal{K}}_{mol}^{kel} + \frac{\{\hat{A}^K, \hat{p}\}}{2\mu} + \\ + \sum_{i=K+1}^{2'} K(f_i, R) + \Delta - E | \varphi_{(n)} \rangle \chi_{(n)}(R) = 0 \quad (V.2.8)$$

wobei

$$\Delta = V(R - \underline{X}^K) - V(R) \quad (V = \text{Summe aller Wechselwirkungen}) \quad (V.2.9)$$

ist. (Da die Matrixelemente von Δ kleine Korrekturen sind - siehe Abschnitt III.3 - und deshalb später vernachlässigt werden, habe ich Δ hier nicht mehr vollständig ausgeschrieben.)

Falls (m) eine Konfiguration mit K gebundenen Elektronen bezeichnet, in (n) dagegen mehr oder weniger als K Elektronen gebunden sind, so stehen $\varphi_{(m)}$ und $\varphi_{(n)}$ als Eigenzustände verschiedener Hamiltonoperatoren nicht orthogonal aufeinander. Deshalb gilt

^{*)} Das Volumenelement in $\langle (m) | (n) \rangle$ ist $d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_K d\vec{p}_{K+1} \dots d\vec{p}_2, \dots$

$$\langle \varphi_{(m)} | \hat{\mathcal{H}}_{mol}^{Kee} | \varphi_{(n)} \rangle = \epsilon_{nK}(R) \langle \varphi_{(m)} | \varphi_{(n)} \rangle \quad (V.2.10)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{(m)} | \sum_{i=K+1}^{2'} \hat{K}_i | \varphi_{(n)} \rangle \chi_{(n)} = & \left(\sum_{i=K+1}^{2'} \frac{1}{2} \omega_i \right) \langle \varphi_{(m)} | \varphi_{(n)} \rangle \chi_{(n)} + \\ & + g(R) \frac{m_0}{\mu} \langle \varphi_{(m)} | \sum_{i=K+1}^{2'} \underline{\alpha}^{(i)} \cdot \hat{P}_c | \varphi_{(n)} \rangle \chi_{(n)} + \langle \varphi_{(m)} | \sum_{i=K+1}^{2'} W(\underline{r}_i, \underline{R}) | \varphi_{(n)} \rangle \chi_{(n)} \end{aligned} \quad (V.2.11)$$

$$\langle \varphi_{(m)} | V^{AB} | \varphi_{(n)} \rangle = V^{AB}(R) \langle \varphi_{(m)} | \varphi_{(n)} \rangle \quad (V.2.12)$$

(wobei $W = (V^A + V^B - \bar{V})$). Mit Hilfe dieser Ausdrücke wird aus (V.2.8)

$$\begin{aligned} \sum_{(n)} \left\{ \frac{1}{2\mu} [\hat{P} \cdot \underline{1} + \underline{P} + \underline{\bar{A}}]^2 \right\}_{(m)(n)} \chi_{(n)} + [V^{AB}(R) + \epsilon_{nK}(R) + \sum_{i=K+1}^{2'} \frac{1}{2} \omega_i - E] \langle (m) | (n) \rangle + \\ + \left(\underline{\bar{A}} - \frac{1}{2\mu} \underline{\bar{A}} \cdot \underline{\bar{A}} \right)_{(m)(n)} + \left(\sum_{i=K+1}^{2'} W(\underline{r}_i, \underline{R}) \right)_{(m)(n)} \chi_{(n)}(R) = 0 \end{aligned} \quad (V.2.13)$$

Hierbei haben wir die $\underline{\bar{A}}$ -ähnlichen Terme zusammengefaßt:

$$\begin{aligned} \underline{\bar{A}}_{(m)(n)} &\equiv \underline{\bar{A}}_{(m)(n)}^K + g(R) m_0 \langle (m) | \sum_{i=K+1}^{2'} \underline{\alpha}^{(i)} \cdot \underline{c} | (n) \rangle = \\ &= \langle (m) | m \sum_{i=1}^K \frac{f(\underline{r}_i, \underline{R}) + \lambda}{2} \underline{\alpha}^{(i)} \cdot \underline{c} + g(R) m_0 \sum_{i=K+1}^{2'} \underline{\alpha}^{(i)} \cdot \underline{c} | (n) \rangle \end{aligned} \quad (V.2.14)$$

Gegenüber den Gleichungen (II.4.16) (ohne den kleinen letzten Term) sind also formal in (V.2.13) folgende Kopplungen hinzugekommen:

$$\begin{aligned} [V^{AB}(R) + \epsilon_{(n)}(R) - E] * \\ * (\langle \varphi_{(m)} | \varphi_{(n)} \rangle - \delta_{(m)(n)}) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{von der Nichtorthogonalität der Basiszustände} \end{array} \quad (V.2.15)$$

und

$$\left(\sum_{i=K+1}^{2'} W(\underline{r}_i, \underline{R}) \right)_{(m)(n)} \quad \text{vom Korrekturpotential} \quad (V.2.16)$$

Die weiteren Schritte (Transformation auf rotierende Koordinaten und

halbklassische Näherung der Kernbewegung) können wir deshalb übergehen und sofort die modifizierten gekoppelten Kanalgleichungen angeben. Dazu definieren wir die modifizierten Radial- und Corioliskopplungen:

$$\langle (m) | \hat{H}^{rad} | (n) \rangle \equiv R [\langle (m) | -i\hbar \partial_R | (n) \rangle + A_{(m)n}^R] \quad (V.2.17)$$

$$\langle (m) | \hat{H}^{cor} | (n) \rangle \equiv -\delta_{(m),1(n)} \pm 1 \frac{\hbar K}{\mu R^2} [(\hat{J}_y)_{(m)(n)} - R A_{(m)n}^{x'}] \quad (V.2.18)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \dot{a}_{(m)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \sum_{(n)} \{ \langle (m) | \hat{H}^{rad} + \hat{H}^{cor} | (n) \rangle + [V^{AB}(R) + \epsilon_{(n)}(R) - E] \langle (m) | (n) \rangle - \\ & - \delta_{(m)(n)} \} + \langle (m) | \sum_{K+1}^{Z'} W_i | (n) \rangle \} a_{(n)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_{(n)} - \epsilon_{(m)}) dt'} \end{aligned} \quad (V.2.19)$$

Die Struktur dieser Gleichungen wird noch etwas komplizierter, wenn wir die Wellenfunktionen Ψ nicht nach den $\tilde{\varphi}_\omega^A$ entwickeln, sondern statt ihrer in (V.2.6b) die in (V.1.9) definierten Wellenpakete einsetzen, die ja keine Eigenzustände zu $\tilde{\mathcal{H}}^A$ mehr sind. Definieren wir in diesem Falle

$$\epsilon_{(n)} \equiv \epsilon_{n_K} + \sum_{i=K+1}^{Z'} E_i \equiv \epsilon_{n_K} + \sum_{i=K+1}^{Z'} \langle \Psi_{E_i} | \tilde{\mathcal{H}}_i^A | \Psi_{E_i} \rangle, \quad (V.2.20)$$

so erhalten wir statt (V.2.15) folgende Zusatzkopplung:

$$[V^{AB}(R) + \epsilon_{n_K}(R) - E] \langle (m) | (n) \rangle - \delta_{(m)(n)} + \sum_{K+1}^{Z'} \left(\langle (m) | \tilde{\mathcal{H}}_i^A | (n) \rangle - E_i \delta_{(m)(n)} \right) \quad (V.2.21)$$

und deshalb in den gekoppelten Kanalgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{a}_{(m)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \sum_{(n)} \{ \langle (m) | \hat{H}^{rad} + \hat{H}^{cor} | (n) \rangle + [V^{AB}(R) + \epsilon_{n_K}(R) - E] \langle (m) | (n) \rangle - \delta_{(m)(n)} \} + \\ & + \sum_{i=K+1}^{Z'} [\langle (m) | \tilde{\mathcal{H}}_i^A | (n) \rangle - E_i \delta_{(m)(n)} + \langle (m) | W_i | (n) \rangle] a_{(n)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\epsilon_{(n)} - \epsilon_{(m)}) dt'} \end{aligned} \quad (V.2.22)$$

Im folgenden Abschnitt werden nun die in den gekoppelten

Kanalgleichungen neu auftretenden Kopplungen im einzelnen untersucht.

V.3 Untersuchung der zusätzlichen Kopplungsmatrixelemente

(i) Zunächst bemerken wir, daß die Matrixelemente von $g(R)_{m_0} \sum_{k=1}^{2'} \alpha^{(i)k}$ auch in die Form (III.3.13) gebracht werden können:

$$\begin{aligned} g(R)_{m_0} \sum_{k=1}^{2'} \langle (m) | \alpha^{(i)k} | (n) \rangle &= i/\hbar g(R)_{m_0} \langle (m) | \left[\sum_{k=1}^{2'} \alpha^{(i)k} \cdot \hat{p}_i, \sum_{j=k+1}^{2'} p_j \right] | (n) \rangle \\ &= i/\hbar \mu \langle (m) | \left[\sum_{i=k+1}^{2'} \tilde{\mathcal{K}}_i^A, \sum_{j=k+1}^{2'} g(R) \frac{m_0}{\mu} p_j \right] | (n) \rangle = i/\hbar \mu \sum_{i=k+1}^{2'} (E_{i(m)} - E_{i(n)}) \chi_{(m)} | \underline{y} | (n) \rangle \quad (V.3.1) \end{aligned}$$

mit

$$\underline{y} = \sum_{j=k+1}^{2'} g(R) \frac{m_0}{\mu} p_j \quad (V.3.2)$$

(V.3.1) kann ebenso wie (III.3.13) mit dem in Anhang E angegebenen Computerprogramm berechnet werden. Diese Matrixelemente heben für $R \rightarrow \infty$ die Radialkopplungen zwischen den $\tilde{\psi}_{\omega}^A(\varphi, R)$ auf, die durch die Abhängigkeit von $g(R)$ entstehen, und reduzieren die Corioliskopplungen auf die Terme, die durch die Rotation der Kernachse kommen und verschiedene quasiautomare Zustände $(\tilde{\psi}_{\omega}^A)_{\kappa}^{\mu}$ mit gleichem κ , aber verschiedenen Projektionen μ miteinander koppeln. (Andere Corioliskopplungen sind zwischen quasiautomaren Zuständen verboten [55]).

(ii) Die rechte Seite von (V.2.22) kann noch etwas vereinfacht werden, wenn wir beachten, daß

$$\langle (m) | \tilde{\mathcal{K}}_i^A | (n) \rangle - E_i \delta_{(m)(n)} = 0; \quad \langle (m) | (n) \rangle = \delta_{(m)(n)} \quad \text{für } (m)=(n) \quad (V.3.3)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \dot{a}_{(m)}(t) &= -i/\hbar \sum_{(n) \neq (m)} \left\{ \langle (m) | \hat{H}^{rad} + \hat{H}^{cor} | (n) \rangle + [V^{AB} + \epsilon_{n\kappa} - E] \langle (m) | (n) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{2'} \left[\langle (m) | \tilde{\mathcal{K}}_i^A | (n) \rangle + \langle (m) | W_i | (n) \rangle \right] \right\} a_{(n)}(t) e^{-i/\hbar \int_0^t (\epsilon_{n\omega} - \epsilon_{m\omega}) dt'} \end{aligned}$$

$$- \frac{i}{\hbar} \left\{ \langle m | \hat{H}^{\text{rad}} | n \rangle + \langle m | \sum_{i=k+1}^{z'} \omega_i | n \rangle \right\} a_m(t) \quad (\text{V.3.4})$$

Der letzte Term (mit $m=n$) ist rein imaginär und kann deshalb wegtransformiert werden, indem wir definieren:

$$b_m(t) := a_m(t) e^{\frac{i}{\hbar} \langle m | \hat{H}^{\text{rad}} + \sum_i \omega_i | m \rangle t} \quad (\text{V.3.5a})$$

$$\int_0^t \tilde{\epsilon}_{(m)} dt' := \int_0^t \epsilon_{(m)} dt' - \frac{i}{\hbar} \langle m | \hat{H}^{\text{rad}} + \sum_{i=k+1}^{z'} \omega_i | m \rangle t \quad (\text{V.3.5b})$$

Diese Transformation erhält die Übergangswahrscheinlichkeit

$$|a_m(t)|^2 = |b_m(t)|^2 \quad (\text{V.3.6})$$

Da $\langle m | \hat{H}^{\text{rad}} | m \rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0$ und auch, wie unten gezeigt wird, $\langle m | \sum_{i=k+1}^{z'} \omega_i | m \rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0$, gilt auch für die asymptotischen Amplituden

$$b_m(t \rightarrow \infty) = a_m(t \rightarrow \infty) \quad (\text{V.3.7})$$

Mit (V.3.5) folgt aus (V.3.4)

$$\begin{aligned} \dot{b}_m(t) = & - \frac{i}{\hbar} \sum_{(n) \neq (m)} \left\{ \langle m | \hat{H}^{\text{rad}} + \hat{H}^{\text{cor}} | n \rangle + (V^{AB} + \epsilon_{nK} - E) \langle m | n \rangle + \right. \\ & \left. + \sum_{i=k+1}^{z'} [\langle m | \tilde{\mathcal{H}}_i^A | n \rangle + \langle m | \omega_i | n \rangle] \right\} b_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\tilde{\epsilon}_{(m)} - \tilde{\epsilon}_{(n)}) dt'} \quad (\text{V.3.8}) \end{aligned}$$

(iii) Wenn wir die Wellenpakete (V.1.3) als Basisfunktionen für die Kontinuumsselektronen benutzen, so wird für $E' \neq E$

$$\langle \Psi_{E'}(p, R) | \tilde{\mathcal{H}}^A(p_i) | \Psi_E(p_i, R) \rangle = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{E'_-}^{E'_+} d\omega' \int_{E_-}^{E_+} d\omega \hbar\omega \delta(\omega - \omega') = 0 \quad (\text{V.3.9})$$

weil die $\tilde{\varphi}_\omega^A$ mit $\omega \in [E_-, E_+]$ auf allen $\tilde{\varphi}_{\omega'}^A$ mit $\omega' \in [E'_-, E'_+]$ orthogonal sind.

(iv) Nun wollen wir uns die Matrixelemente des Korrekturpotentials $W(\underline{q}, R)$ ansehen. Für kleine Werte von R enthält W nur Multipole $l \gg 1$ und kleine Korrekturen bei endlichen Werten von q im Monopolanteil, die von der Massenasymmetrie stammen. Somit bleiben die Übergangsmatrixelemente zwischen Kontinuumswellenfunktionen endlich; für den Multipolanteil l von W schätzt man ab:

$$\begin{aligned}
 W_{\omega\omega'}^l &\sim \int \tilde{\varphi}_{\omega}^{A\dagger}(\underline{q}, R) \frac{P_l(\cos\vartheta)}{q^{l+1}} \tilde{\varphi}_{\omega'}^A(\underline{q}, R) d^3p = \\
 &= \int_0^\infty g_{\omega\kappa}(\rho, R) g_{\omega'\kappa'}(\rho, R) \frac{1}{\rho^{l+1}} \rho^2 d\rho \int \chi_{\kappa}^{+\mu} \chi_{\kappa'}^{+\mu'} P_l d\Omega + \\
 &+ \int_0^\infty f_{\omega\kappa}(\rho, R) f_{\omega'\kappa'}(\rho, R) \frac{1}{\rho^{l+1}} \rho^2 d\rho \int \chi_{\kappa}^{+\mu} \chi_{\kappa'}^{+\mu'} P_l d\Omega = \\
 &= I(\mu\kappa; \mu'\kappa'; l) \int_0^\infty (g_{\omega\kappa} g_{\omega'\kappa'} + f_{\omega\kappa} f_{\omega'\kappa'}) \rho^{1-l} d\rho
 \end{aligned} \tag{V.3.10}$$

mit

$$I(\mu\kappa; \mu'\kappa'; l) = \int \chi_{\kappa}^{+\mu} \chi_{\kappa'}^{+\mu'} P_l d\Omega = \int \chi_{-\kappa}^{+\mu} \chi_{-\kappa'}^{+\mu'} P_l d\Omega \tag{V.3.11}$$

Durch Aufspalten des ρ -Integrals in einen endlichen Teil V von 0 bis $\tilde{\rho}$ ($p\tilde{\rho} \gg 1, p'\tilde{\rho} \gg 1$) und einen Teil von $\tilde{\rho}$ bis ∞ , in dem man die $f_{\omega\kappa}, g_{\omega\kappa}$ durch ihre Asymptotik (V.1.8) ersetzen kann, erhält man:

$$\begin{aligned}
 W_{\omega\omega'}^l &\sim V(\mu\kappa; \mu'\kappa'; l; \omega\omega'; \tilde{\rho}) + \int_{\tilde{\rho}}^\infty \rho^{-(l+1)} [\cos(\varphi\rho + \delta_{\kappa}(\rho, \rho)) \cos(\varphi'\rho + \delta_{\kappa'}(\rho', \rho)) + \\
 &+ A(\omega, \omega') + \sin(\varphi\rho + \delta_{\kappa}(\rho, \rho)) \sin(\varphi'\rho + \delta_{\kappa'}(\rho', \rho)) B(\omega, \omega')] d\rho
 \end{aligned} \tag{V.3.12}$$

mit

$$\begin{aligned}
 A(\omega, \omega') &= \left[\frac{(\hbar\omega + m_0 c^2)(\hbar\omega' + m_0 c^2)}{\pi^2 c^2 p p'} \right]^{1/2} \\
 B(\omega, \omega') &= \left[\frac{(\hbar\omega - m_0 c^2)(\hbar\omega' - m_0 c^2)}{\pi^2 c^2 p p'} \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

Das zweite Integral existiert für $l \geq 1$, denn man kann es durch $\int_0^\infty \rho^{-l-1} d\rho$ nach oben abschätzen. Für $l=0$ ist es unbestimmt, denn durch die logarithmische Coulombphase enthält es Anteile

$$\int_0^\infty \frac{\sin(\rho\rho) \sin(\gamma \ln \rho\rho)}{\rho} d\rho = \frac{1}{\rho} \int_{\ln \rho\rho}^\infty \sin(e^u) \sin(\gamma u) du, \quad (\text{V.3.13})$$

die nicht definiert sind. Deshalb ist es wichtig, solange man nicht mit Wellenpaketen arbeitet, daß $\tilde{V}(\rho, R)$ für $R \rightarrow 0$ den langreichweitigen Monopolanteil des Zweizentrenpotentials richtig beschreibt.

Im anderen Grenzfall, $R \rightarrow \infty$, geht $W(\rho, R)$ gegen $V^B(r_B)$:

$$W(\rho, R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -\frac{Z_B e^2}{|\rho - R|} = -Z_B e^2 \cdot \begin{cases} \sum \frac{\rho^l}{R^{l+1}} P_l(\cos(\rho, R)) & \rho < R \\ \sum \frac{R^l}{\rho^{l+1}} P_l(\cos(\rho, R)) & \rho \geq R \end{cases} \quad (\text{V.3.14})$$

Für das Matricelement ergibt sich damit

$$-\frac{W_{\omega\omega'}}{Z_B e^2} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \sum_l I(\mu_k; \mu_{k'}; l) \left\{ \frac{1}{R^{l+1}} \int_0^R (g_{\omega k} g_{\omega' k'} + f_{\omega k} f_{\omega' k'}) \rho^{2+l} d\rho + \right. \\ \left. + R^l \int_R^\infty (g_{\omega k} g_{\omega' k'} + f_{\omega k} f_{\omega' k'}) \rho^{1-l} d\rho \right\} \quad (\text{V.3.15})$$

Im zweiten Integral kann man, da R groß ist, wieder die Asymptotik einsetzen; man erkennt dann sofort (mit Hilfe obiger Überlegung), daß für $l=0$ das Matricelement nicht existiert und für $l=1$ mit $R \rightarrow \infty$ nicht abfällt. Damit bekommen wir in unsere gekoppelten Kanalgleichungen unangenehme langreichweitige Kopplungen durch das Korrekturpotential W .

Benutzen wir dagegen nicht die $\tilde{\varphi}_\omega^A$ als Kontinuumsbasis, sondern unsere Weylpakete aus Abschnitt V.1, so können wir dieses Problem umgehen:

$$W_{EE'} = \frac{1}{\Delta\omega} \sum_l \left\{ \int_0^{R/\pi} \int_0^{2\pi} \Psi_E^+ \frac{\rho^l}{R^{l+1}} P_l \Psi_{E'} \rho^{2+l} d\rho d\Omega + \int_{R/\pi}^\infty \int_0^{2\pi} \Psi_E^+ \frac{R^l P_l}{\rho^{l+1}} \Psi_{E'} \rho^{2+l} d\rho d\Omega \right\} \quad (\text{V.3.16})$$

Im zweiten Integral können wir wieder die Asymptotik der Kontinuums- wellen einsetzen; für die große Komponente z. B. ergibt sich

$$[\Psi_E(p, R)]_{\text{gr. k. } p \rightarrow \infty} \xrightarrow{\quad} \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega}} \int_{E_-}^{E_+} \frac{\cos(p\rho + \delta_k(p, \rho))}{\rho} e^{-i\omega t} d\omega \chi_k^u \quad (\text{V.3.17})$$

Für große ρ kann man die Veränderung der logarithmischen Phase $\delta_k(p, \rho)$ gegenüber der Veränderung von $p\rho$ innerhalb des Intervalls $[E_-, E_+]$ vernachlässigen. Entwickeln wir noch $\hbar\omega(p)$ um den Wert $\hbar\omega_0 = E$, so zeigt eine Abschätzung wie in [31, S.21], daß Ψ_E für $\rho \rightarrow \infty$ sich verhält wie

$$\Psi_E(p, R) \xrightarrow{p \rightarrow \infty} \frac{A(p, E, t)}{p(p - \sqrt{1 - \frac{m^2 c^2}{E^2}} ct)} \quad (\text{V.3.18})$$

wobei $A(p, E, t)$ eine oszillierende Amplitude vom Betrag < 1 ist. Für eine gegebene Zeit t fällt das Wellenpaket also für $\rho \rightarrow \infty$ mit $1/\rho^2$ ab. Als Funktion der Zeit läuft das Paket auseinander, sodaß die Amplitude mit $1/t$ abnimmt.

Setzen wir dieses asymptotische Verhalten in das zweite Integral in (V.3.16) ein, so erhalten wir dafür

$$\sim \sum_l R^l \int_R^\infty \frac{\hat{A}_l(p, E, E', t)}{p^4} \frac{1}{p^{l+1}} p^2 dp \quad (\text{V.3.19})$$

mit einer Funktion $|\hat{A}_l(p, E, E', t)| \leq 1$. Der Multipolanteil l des Integrals verhält sich also wie

$$\leq R^l \int_R^\infty p^{-l-3} dp \sim R^{-2-l} \quad (\text{V.3.20})$$

Das erste Integral in (V.3.16) von 0 bis R läßt sich wie folgt abschätzen: Betrachten wir zunächst den Term mit $l=0$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta\omega} \int_0^R \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \frac{1}{R} P_0(\cos\vartheta) \Psi_E p^2 dp d\Omega \sim \frac{1}{R} \int_0^R \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \Psi_E p^2 dp d\Omega = \\ & = \frac{1}{R} \int_0^\infty \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \Psi_E p^2 dp d\Omega - \frac{1}{R} \int_R^\infty \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \Psi_E p^2 dp d\Omega = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{R} \langle \Psi_E | \Psi_{E'} \rangle - \frac{1}{R} \int_0^\infty \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \Psi_{E'} p^2 dp d\Omega \quad (\text{V.3.21})$$

Da $E' \neq E$, ist der erste Term 0, und der letzte ist nach (V.3.19/20) $\sim 1/R^2$. Somit fällt der $l=0$ -Term des Matrixelementes $W_{EE'}$ mit $R \rightarrow \infty$ wie $1/R^2$ ab. Die höheren Multipole fallen sicher noch schneller ab; ein einfacher Beweis dafür, daß der Abfall nicht langsamer sein kann als $1/R^2$, folgt aus (V.3.20) und

$$\frac{1}{\Delta\omega} \int_0^{R/2} \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \frac{p^l P_l(\cos\theta)}{R^{l+1}} \Psi_E p^2 dp d\Omega \leq \frac{1}{\Delta\omega} \frac{R^l}{R^{l+1}} \int_0^R \int_0^{4\pi} \Psi_E^+ \Psi_E p^2 dp d\Omega \quad (\text{V.3.22})$$

(weil $p \leq R$ und $|P_l(\cos\theta)| \leq 1$), d. h. der l -te Multipolterm ist sicher kleiner als der Monopolterm.

Damit ist die Aussage bewiesen, daß bei der Benutzung von Wellenpaketen (V.1.13) die Kopplungen durch das Korrekturpotential W wie $1/R^2$ abfallen.

(v) Zum Schluß bleiben noch die Überlappmatrixelemente $\langle (m) | (n) \rangle$ ($(m) \neq (n)$) zu untersuchen. Diese tragen nicht nur bei, falls (m) und (n) verschiedene Anzahlen von gebundenen Elektronen K enthalten; denn obwohl bei festem K sowohl die molekularen Zustände der gebundenen Elektronen als auch die Kontinuumswellen untereinander orthogonal sind, kommt durch die Antisymmetrisierung ein Überlapp zustande. Dies sieht man folgendermaßen: Betrachten wir ein 2-Elektronensystem; φ, φ' seien zwei verschiedene gebundene Eielektronenzustände ($\langle \varphi | \varphi' \rangle = 0$), ψ der dazugehörige Kontinuumszustand mit einem Elektron ($\langle \varphi | \psi \rangle \neq 0, \langle \varphi' | \psi \rangle \neq 0$). Die entsprechenden Wellenfunktionen des 2-Elektronensystems erhält man dann als antisymmetrische Produkte:

$$|(m)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi(1)\rangle |\psi(2)\rangle - |\varphi(2)\rangle |\psi(1)\rangle)$$

$$|(m')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi'(1)\rangle |\psi(2)\rangle - |\varphi'(2)\rangle |\psi(1)\rangle)$$

Der Überlapp $\langle (m') | (m) \rangle = -\langle \varphi' | \psi \rangle \langle \psi | \varphi \rangle \neq 0$ verschwindet nicht. Auch im

allgemeinen Fall wird wie hier $\langle(m)|(n)\rangle$ durch den Überlapp $\langle\varphi_n|\tilde{\varphi}_\omega^A\rangle$ bzw. $\langle\varphi_n|\Psi_E\rangle$ bestimmt, den die Kontinuumsstelle $\tilde{\varphi}_\omega^A$ bzw. das Wellenpaket Ψ_E mit dem gebundenen Zustand φ_n hat. Es gibt nun zwei Möglichkeiten für φ_n : für $R \rightarrow \infty$ kann das gebundene Elektron zum Kern A oder zum Kern B gehören.

Im ersten Fall erinnern wir uns, daß für $R \rightarrow \infty$ (ein Elektron!)

$$\mathcal{H}_{mol}^{ee} \longrightarrow \tilde{\mathcal{H}}^A - \frac{m_0}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \underline{\hat{P}}_C + V^{eB} \quad (V.3.23)$$

Für Elektronen, die für $R \rightarrow \infty$ am Kern A gebunden sind, verschwindet der Einfluß von V^{eB} , sodaß die gebundenen Eigenzustände von $\mathcal{H}_{mol}^{ee}$ identisch sind mit den gebundenen Zuständen von $\tilde{\mathcal{H}}^A$ bis auf Terme der Ordnung m/μ , die von $-\frac{m_0}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \underline{\hat{P}}_C$ stammen und dem Translationseffekt zuzuschreiben sind. Damit wird der Überlapp $\langle\varphi_n|\tilde{\varphi}_\omega^A\rangle$ bzw. $\langle\varphi_n|\Psi_E\rangle$ klein von der Ordnung m/μ . Da $\langle(m)|(n)\rangle$ in (V.3.8) für $R \rightarrow \infty$ mit $E - \epsilon_{n_k}(\infty) \cong \frac{\mu}{2} V_\infty^2$ (V_∞ = Relativgeschwindigkeit der Ionen für $R \rightarrow \infty$) multipliziert wird, ist diese Aussage jedoch nicht ausreichend, um die vom Überlapp $\langle(m)|(n)\rangle$ induzierten Kopplungen gegen die Radialkopplung vernachlässigen zu können. Deshalb führen wir die folgende genauere Analyse durch: Aus

$$\langle\tilde{\varphi}_\omega^A|\varphi_n\rangle = \frac{1}{\epsilon_n} \langle\tilde{\varphi}_\omega^A|\mathcal{H}_{mol}^{ee}|\varphi_n\rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{1}{\epsilon_n} \langle\tilde{\varphi}_\omega^A|\tilde{\mathcal{H}}^A - \frac{m}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \underline{\hat{P}}_C|\varphi_n\rangle \quad (V.3.24)$$

folgt

$$\frac{\mu}{2} V_\infty^2 \langle\tilde{\varphi}_\omega^A|\varphi_n\rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{\mu}{2} V_\infty^2 \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_n} \langle\tilde{\varphi}_\omega^A|\frac{m}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \underline{\hat{P}}_C|\varphi_n\rangle \quad (V.3.25)$$

Nach der Abschätzung (III.3.5) ist das auf der rechten Seite stehende Matricelement, das die Form $\frac{(\underline{\hat{A}} \cdot \underline{\hat{P}})_{\omega n}}{2\mu}$ hat, um eine Ordnung m/μ kleiner als die Radialkopplung (III.3.4). Setzen wir in (V.3.25) $\epsilon_n - \epsilon_n$ ungefähr gleich der kinetischen Energie des Elektrons im Zustand $\tilde{\varphi}_\omega^A$, die für niederenergetische Elektronen $\sim \frac{m}{2} v^2$ ist, so ist (V.3.25) um den Faktor

$$\frac{m}{\mu} \frac{\mu}{2} V_\infty^2 \frac{1}{\frac{m}{2} v^2} = \left(\frac{V_\infty}{v}\right)^2 < 1 \quad (V.3.26)$$

kleiner als die Radialkopplung. Je höher die Energie des Kontinuumszustandes $\tilde{\varphi}_\omega^A$, desto eher kann man die asymptotischen Kopplungen durch $\langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \varphi_u \rangle$ vernachlässigen. Allerdings sind die durch die Nichtorthogonalität der Kontinuumszustände auf den gebundenen Zuständen hervorgerufenen Kopplungen nicht tatsächlich um eine Größenordnung m/μ kleiner als die Radialkopplung und deshalb im Rahmen unserer Behandlung nicht konsistent zu vernachlässigen. Nur für $\hbar\omega \rightarrow \infty$ und $V_\infty/c \ll 1$ überlappen die Kontinuumszustände $\tilde{\varphi}_\omega^A$ asymptotisch nicht mehr mit den gebundenen Elektronen. Für $\hbar\omega = mc^2 + 50\text{keV}$ ist z.B. der Faktor (V.3.26) gleich 0.05 ($V_\infty = 0.1c$ angenommen), für $\hbar\omega = mc^2 + 100\text{keV}$ gleich 0.02^{*}).

Falls φ_u asymptotisch einem um den Kern B gebundenen Elektron entspricht, so haben wir statt (V.3.24)

$$\langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \varphi_u \rangle = \frac{1}{\epsilon_u} \langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \mathcal{H}^A - \frac{m_0}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \hat{p}_c + V^{eB} | \varphi_u \rangle \quad (\text{V.3.27})$$

bzw.

$$\langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \varphi_u \rangle = \frac{1}{\epsilon_u - \hbar\omega} \langle \tilde{\varphi}_\omega^A | V^{eB} | \varphi_u \rangle + \frac{1}{\hbar\omega - \epsilon_u} \langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \frac{m_0}{\mu} \underline{\alpha} \cdot \hat{p}_c | \varphi_u \rangle \quad (\text{V.3.28})$$

Der erste Term verschwindet mit $R \rightarrow \infty$, da die gebundene Wellenfunktion φ_u um den Kern B lokalisiert ist und für $R \rightarrow \infty$ dort die Amplitude von $\tilde{\varphi}_\omega^A$ mit $1/R$ abfällt:

$$\langle \tilde{\varphi}_\omega^A | V^{eB} | \varphi_u \rangle \sim \int_0^{r_B^{\max}} \frac{1}{|r_B + R|} \frac{1}{r_B} \varphi_u(r_B) r_B^2 dr_B \sim \frac{1}{R} \int_0^{r_B^{\max}} \varphi_u(r_B) r_B dr_B \sim \frac{1}{R} \quad (\text{V.3.29})$$

$r_B^{\max}$ ist dabei der typische Radius, an dem $\varphi_u(r_B)$ effektiv null wird. Das

^{*}) Wegen (V.3.26) ist (V.3.25) in derselben Größenordnung wie Effekte des durch den Kernstrom induzierten Magnetfeldes (siehe Abschnitt IV). Berücksichtigt man letztere, so muß auch (V.3.25) voll mitgenommen werden.

letzte Integral ist endlich, da $\varphi_u(r_B)r_B$ für $r_B \rightarrow 0$ endlich bleibt. Bei Benutzung von Wellenpaketen Ψ_E geht der Abfall sogar mit $1/R^2$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta\omega} \int_{E_-}^{E_+} (\epsilon_u - \hbar\omega) \langle \tilde{\varphi}_\omega^A | \varphi_u \rangle d\omega &\approx \quad (\epsilon_u - E) \langle \Psi_E | \varphi_u \rangle = \langle \Psi_E | V^B | \varphi_u \rangle - \\ &- \langle \Psi_E | \frac{m}{\mu} \alpha \cdot \hat{p}_c | \varphi_u \rangle \sim \frac{1}{R^2} - \langle \Psi_E | \frac{m}{\mu} \alpha \cdot \hat{p}_c | \varphi_u \rangle \end{aligned} \quad (V.3.30)$$

Deshalb bleibt auch in diesem Fall nur der Term (V.3.25) übrig; hier verschwindet er allerdings mit $\varphi_u \rightarrow \varphi_u(r_B)$, da, wenn φ_u um Kern B lokalisiert ist, dasselbe für $\frac{m}{\mu} \alpha \cdot \hat{p}_c \varphi_u$ gilt und somit der Überlapp von $\frac{m}{\mu} \alpha \cdot \hat{p}_c \varphi_u$ mit Ψ_E mit der Amplitude von Ψ_E am Kern B, also mit $1/R^2$ abfällt.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts können also dahingehend zusammengefaßt werden, daß in den modifizierten gekoppelten Kanalgleichungen (V.2.22) für alle Zeiten alle Kopplungen endlich bleiben und numerisch berechenbar sind und außerdem für $t \rightarrow \infty$ verschwinden bis auf kleine Kopplungen von den niederenergetischen Kontinuumsselektronen in die gebundenen Zustände, die auf die Nichtorthogonalität von gebundenen und Kontinuumswellenfunktionen zurückzuführen sind. Fehler dürften deshalb in dieser Formulierung nur bei der Berechnung des niederenergetischen Teils des Elektronenspektrums (kinetische Energie $\ll 50$ keV) auftreten.*)

*) Natürlich nehmen Fehler bei der Beschreibung niederenergetischer Kontinuumszustände über Mehrschrittprozesse auch Einfluß auf den hochenergetischen Anteil des Spektrums. Man hofft jedoch, daß bei der Berechnung des hochenergetischen Teils des Spektrums ein schmaler Bereich oberhalb $\hbar\omega = mc^2$ ohne großen Fehler weggelassen werden kann, da dieser Teil des Spektrums primär durch Anregungen aus den inneren Schalen bestimmt wird, für die Übergänge nach $\hbar\omega = mc^2$ oder nach $\hbar\omega = mc^2 + 50 \text{ keV}$ nahezu gleich wahrscheinlich sind. Inwieweit diese Hoffnung berechtigt ist, muß die Praxis zeigen.

V.4 Wie vollständig ist die Basis $\{\varphi_n\}$?

Da die Kontinuumszustände $\check{\varphi}_\omega^A$ und die molekularen gebundenen Zustände φ_n Eigenfunktionen zu verschiedenen Hamiltonoperatoren sind, ist die Vollständigkeit der aus diesen Funktionen zusammengestellten Basis nicht mehr gewährleistet. Noch stärker wird die Vollständigkeit verletzt, wenn wir im Kontinuum als Basis nur die abzählbar vielen Wellenpakete $\check{\Psi}_E$ aus (V.1.13) benutzen. Wir wollen nun Formeln herleiten, mit deren Hilfe man in praktischen Rechnungen die Vollständigkeit überprüfen kann.

Der Einfachheit halber betrachten wir ein Einelektronenproblem; die Verallgemeinerung auf viele Elektronen ist problemlos. Bezeichnen wir mit $|n\rangle$ die molekularen gebundenen Zustände φ_n mit Energie $|\epsilon_n| < m_0 c^2$, mit $|\tilde{E}\rangle$ die aus den $\check{\varphi}_\omega^A$ zusammengesetzten Wellenpakete (V.1.13) mit $|E| \geq m_0 c^2$. $|\omega\rangle$ seien entsprechend Kontinuumszustände des molekularen Hamiltonoperators. Die Unvollständigkeit des Satzes $\{|n\rangle, |\tilde{E}\rangle\}$ wird dann ausgedrückt durch

$$\begin{aligned} I - P &\equiv \left\{ \sum_{|\epsilon_n| < m_0 c^2} |n\rangle \langle n| + \int_{|\hbar\omega| \geq m_0 c^2} |\omega\rangle \langle \omega| d\omega \right\} - \left\{ \sum_{|\epsilon_n| < m_0 c^2} |n\rangle \langle n| + \sum_{E \geq m_0 c^2} |\tilde{E}\rangle \langle \tilde{E}| \right\} = \\ &= \int_{|\hbar\omega| \geq m_0 c^2} |\omega\rangle \langle \omega| d\omega - \sum_{|E| \geq m_0 c^2} |\tilde{E}\rangle \langle \tilde{E}| \end{aligned} \quad (\text{V.4.1})$$

Entwickeln wir $|\tilde{E}\rangle$ in der vollständigen molekularen Basis, so erhalten wir

$$\begin{aligned} I - P &= \int |\omega\rangle \langle \omega| d\omega - \sum_E \int d\omega \int d\omega' |\omega\rangle \langle n | \tilde{E} \rangle \langle \tilde{E} | \omega' \rangle \langle \omega' | - \\ &\quad - \sum_E \sum_n \int d\omega |\omega\rangle \langle \omega | \tilde{E} \rangle \langle \tilde{E} | n \rangle \langle n | - \sum_E \sum_m \int d\omega' |m\rangle \langle m | \tilde{E} \rangle \langle \tilde{E} | \omega' \rangle \langle \omega' | - \\ &\quad - \sum_{E, n, m} |m\rangle \langle m | \tilde{E} \rangle \langle \tilde{E} | n \rangle \langle n | \end{aligned} \quad (\text{V.4.2})$$

Wenn der Satz $\{|n\rangle, |\tilde{E}\rangle\}$ unvollständig ist, dann muß der Kern von P bzw. die Menge der Fixpunkte von $I - P$ nicht leer sein. Im Bereich der gebunde-

nen molekularen Zustände können keine Fixpunkte von I-P liegen, da der gewählte Satz von Wellenfunktionen alle gebundenen Zustände enthält. Er kann nur im Kontinuum unvollständig sein. Die Frage ist deshalb: gibt es molekulare Kontinuumszustände $|\Omega\rangle$ mit

$$P|\Omega\rangle = 0 \quad ? \quad (V.4.3)$$

Diese Gleichung führt wegen der linearen Unabhängigkeit der $|\omega\rangle$ und $|m\rangle$ zu

$$\begin{aligned} \sum_{\tilde{E}} \langle \omega | \tilde{E} \rangle \langle \tilde{E} | \Omega \rangle &= 0 \quad \forall |\omega\rangle \\ \sum_{\tilde{E}} \langle m | \tilde{E} \rangle \langle \tilde{E} | \Omega \rangle &= 0 \quad \forall |m\rangle \end{aligned} \quad (V.4.4)$$

Durch diese Bestimmungsgleichungen wird die Menge der Fixpunkte von I-P definiert. (Genau genommen ist dies nicht ganz richtig, denn mit den gebundenen Funktionen $|m\rangle$ wurde ja bei der Ableitung der gekoppelten Kanalgleichungen noch eine Basisrotation mit dem Translationsoperator $\hat{T}(\underline{X})$ vorgenommen, im Gegensatz zu den Wellenpaketen $|\tilde{E}\rangle$. Dadurch kommen m/μ -Korrekturen hinzu, denen Rechnung getragen werden kann, indem man in (V.4.4) $|m\rangle$ überall durch $\hat{T}(\underline{X})|m\rangle$ ersetzt.)

Eine Auswertung dieser Gleichungen ist an dieser Stelle nicht möglich, da uns die Zweizentrenkontinuumsfunktionen $|\omega\rangle$ nicht zur Verfügung stehen. Deshalb stellen wir noch einen zweiten möglichen Test der Vollständigkeit vor, der ohne die Zweizentrenfunktionen $|\omega\rangle$ auskommt; allerdings erfordert diese Methode die Entwicklung der Zustände $|\tilde{E}\rangle$ nach Winkeleigenfunktionen um das CMN, und eine solche Entwicklung mag sehr schlecht konvergieren.

Indizieren wir die Zustände des betrachteten Satzes von Funktionen $\{|\mathbf{n}\rangle, |\tilde{E}\rangle\}$ mit ν , so lautet die zu überprüfende Vollständigkeitsrelation

$$\oint_{\nu} \varphi_{\nu}(\underline{r}') \varphi_{\nu}^+(\underline{r}) \stackrel{?}{=} \delta^{(3)}(\underline{r} - \underline{r}') = \frac{1}{r^2} \delta^{(2)}(\Omega_r - \Omega_{r'}) \delta(r - r') \quad (V.4.5)$$

wobei Ω_r der Raumwinkel ist. I. a. werden wir statt der δ -Funktion

$$\oint_V \varphi_V(r') \varphi_V^+(r) = O(\Omega_r, \Omega_{r'}) F(r, r') \quad (V.4.6)$$

erhalten. Die Idee des hier vorgeschlagenen Vollständigkeitstests ist, die Winkelabhängigkeit $O(\Omega_r, \Omega_{r'})$ herauszuintegrieren und $F(r, r')$ mit $1/r^2 \delta(r-r')$ zu vergleichen. Dazu entwickeln wir die $\varphi_V(r)$ nach $\chi_k^\mu(\Omega_r)$, wie es z. B. in allen bisherigen Rechnungen mit den gebundenen Zweizentrenfunktionen [55, 60] gemacht wurde:

$$\varphi_V(r) = \sum_k \begin{pmatrix} g_{V\mu}(r) \chi_k^\mu(r) \\ -i f_{V\mu}(r) \chi_{-k}^\mu(\Omega_r) \end{pmatrix} = \lim_{|K| \rightarrow \infty} \sum_k^{|K|} (\dots) \quad (V.4.7)$$

Wie bereits oben erwähnt, wird eine solche Entwicklung für unsere quasiatomaren Kontinuumswellenpakete $\Psi_E(\underline{r})$, die ja nicht um das CMN $r=0$, sondern um den Punkt $\underline{r}=0$ lokalisiert sind, i. a. für große R schlecht konvergieren. (Die Summe über k soll in der Reihenfolge $k=-1, +1, -2, +2, \dots$ durchgeführt werden und bei einem bestimmten Wert $|k|$ abgebrochen werden.)

Nun multiplizieren wir Gl. (V.4.5) und (V.4.6) von links mit $\begin{pmatrix} \chi_{\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'}) \\ \chi_{-\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'}) \end{pmatrix}$ und von rechts mit $\begin{pmatrix} \chi_{\tilde{k}}^{\mu}(\Omega_r) \\ \chi_{-\tilde{k}}^{\mu}(\Omega_r) \end{pmatrix}$, summieren über $\tilde{k}, \tilde{\mu}$ bis $|K|$, dividieren durch $2|K|$ und integrieren über $\Omega_{r'}, \Omega_r$. Aus (V.4.5) erhalten wir

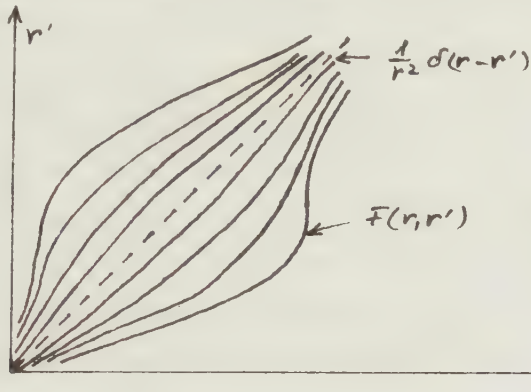
$$\begin{aligned} \lim_{|K| \rightarrow \infty} \frac{1}{2|K|} \int d\Omega_r d\Omega_{r'} \frac{1}{r^2} \delta(\Omega_r - \Omega_{r'}) \delta(r - r') \sum_{\tilde{k}, \tilde{\mu}}^{|K|} (\chi_{\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'}), \chi_{-\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'})) * \\ * \begin{pmatrix} \chi_{\tilde{k}}^{\mu}(\Omega_r) \\ \chi_{-\tilde{k}}^{\mu}(\Omega_r) \end{pmatrix} = \lim_{|K| \rightarrow \infty} \frac{2}{r^2} \delta(r - r') \frac{1}{2|K|} \sum_{\tilde{k}}^{|K|} 1 = \\ = \frac{2}{r^2} \delta(r - r') \end{aligned} \quad (V.4.8)$$

also gerade die δ -Funktion in $(r-r')$. (V.4.6) dagegen ergibt gerade $F(r, r')$:

$$\begin{aligned} \lim_{|K| \rightarrow \infty} \frac{1}{2|K|} \int d\Omega_r d\Omega_{r'} \sum_{\tilde{k}}^{|K|} (\chi_{\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'}), \chi_{-\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'})) \oint_V \sum_{k'}^{|K|} \begin{pmatrix} g_{V\mu}(r') \chi_{k'}^\mu(\Omega_{r'}) \\ -i f_{V\mu}(r') \chi_{-k'}^\mu(\Omega_{r'}) \end{pmatrix} * \\ * \sum_k^{|K|} (g_{V\mu}(r) \chi_k^\mu(\Omega_r); i f_{V\mu}(r) \chi_{-k}^\mu(\Omega_r)) \sum_{\tilde{k}}^{|K|} \begin{pmatrix} \chi_{\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'}) \\ \chi_{-\tilde{k}}^{\mu*}(\Omega_{r'}) \end{pmatrix} = \end{aligned}$$

$$= \lim_{|K| \rightarrow \infty} \frac{1}{2|K|} \sum_{\nu} \sum_{K, K'}^{|K|} (g_{\nu K'}(r') - i f_{\nu K'}(r')) (g_{\nu K}(r) + i f_{\nu K}(r)) \equiv F(r, r') \quad (\text{V.4.9})$$

Durch Auftragen von $F(r, r')$ bekommt man ein anschauliches Bild von der Vollständigkeit der Basis in Form eines Höhenlinienprofils:



Zumindest für kleine Kernabstände sollte diese Möglichkeit noch einigermaßen praktikabel sein. Für große R dagegen wird es am einfachsten sein, zunächst einen Satz von Kontinuumpaketen $\{\Psi_E\}$ auszuwählen und am Ende die Unabhängigkeit der Resultate von der Wahl dieses Satzes von Funktionen numerisch zu überprüfen.

Man kann den Satz der Wellenpakete Ψ_E (V.1.13) auch durch Wellenpakete mit anderen Randbedingungen ergänzen. Z. B. kann man Wellenpakete hinzunehmen, die zu einer anderen Zeit durch $\rho=0$ laufen. Dies geschieht durch die Ersetzung $e^{-i\omega t} \rightarrow e^{-i\omega(t-t_0)}$ in (V.1.13). Diese Pakete müßten dann jedoch noch auf (V.1.13) orthogonalisiert werden. Dies führt i. a. zu Paketen mit unübersichtlicher räumlicher Struktur. Deshalb wird diese Möglichkeit hier nicht weiter diskutiert.

Man könnte sich überlegen, ob das Problem der Nichtorthogonalität des Kontinuums auf den gebundenen Zuständen und der Un- bzw. Übervollständigkeit nicht dadurch behoben werden kann, daß man die gebundenen Zustände genauso behandelt wie das Kontinuum, d. h. nach Eigenzuständen von $\tilde{\mathcal{H}}^A$ und $\tilde{\mathcal{H}}^B$ entwickelt. Es ist klar, daß beide Sätze $\{\tilde{\varphi}_n^A\}, \{\tilde{\varphi}_n^B\}$ zur Beschreibung benötigt werden, da die Elektronen asymptotisch ($R \rightarrow \infty$) an

den Kern A oder B gebunden werden, während Kontinuumsselektronen ins Unendliche davonlaufen, d. h. zu sehr späten Zeiten sicher genauso gut als Kontinuumsselektronen des Kerns A wie als solche des Kerns B beschrieben werden können, sodaß man beim Kontinuum hoffen kann, mit einem Satz $\{\tilde{\varphi}_\omega^A\}$ auszukommen. Damit haben wir aber für $R \ll \infty$ einen übervollständigen Basissatz für die gebundenen Zustände. Auf der anderen Seite unterscheiden sich auch die Kontinuumsanten von $\tilde{\chi}^A$ und $\tilde{\chi}^B$ (insbesondere, wenn $Z_A \neq Z_B$), sodaß das Kontinuum $\tilde{\varphi}_\omega^A$ auch auf den $\tilde{\varphi}_n^B$ nicht senkrecht steht und dieselben Probleme mit den $\tilde{\varphi}_n^B$ wie vorher mit den molekularen Zuständen φ_n auftreten. Ein weiterer Nachteil der $\tilde{\varphi}_n^{A,B}$ gegenüber den φ_n liegt darin, daß die $\tilde{\varphi}_n^{A,B}$ für alle R Monopolwellenfunktionen sind, während die φ_n für $R \rightarrow 0$ echte Zweizentrenfunktionen sind; im adiabatischen Grenzfall (d. h. für die innersten Schalen) sind diese Zweizentrenfunktionen natürlich praktischer, da sie zu weniger Kopplungen in den gekoppelten Kanalgleichungen führen.

Meines Erachtens ist deshalb die Beschreibung der gebundenen Wellenfunktionen durch molekulare Zustände und des Kontinuums durch die $\tilde{\varphi}_n^A$ das beste, was man tun kann.

V.5 Die Berechnung von Elektronenspektren

Bezeichnen wir mit $a_{mn}^K(t)$ die Amplitude dafür, daß in einem Stoß mit Gesamtdrehimpuls K (d. h. mit Stoßparameter $b = \frac{\hbar K}{p_m}$) die Elektronenhülle aus dem Zustand m in den Zustand n übergeht, so ist der Wirkungsquerschnitt für den Übergang $m \rightarrow n$ nach (III.4.5) gegeben durch

$$\frac{(d\sigma)_{mn}}{d\Omega_{\text{Kern}}} = |a_{mn}^K(\infty)|^2_{K=a \cot \frac{\theta}{2}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{Kern}}} \right)_{\text{Ruth.}} \quad (\text{V.5.1})$$

wobei $d\Omega_{\text{Kern}}$ das Raumwinkelelement für die gestreuten Kerne ist.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem Stoß mit Stoßparameter b ein Kontinuumsselektron erzeugt wird, setzt sich zusammen aus allen Über-

gangswahrscheinlichkeiten $m \rightarrow n$, wobei der Zustand n ein Kontinuumselektron enthält ($\sum dn$ ist eine diskrete Summe über Kontinuumszustände, falls Wellenpakete benutzt werden, oder aber ein Energieintegral über die Frequenz der Kontinuumszustände, wenn Energieeigenzustände benutzt werden):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{kern}}} \right)_{1\delta-\text{El.}} = \sum_{n \rightarrow 1\delta-\text{El.}} |a_{mn}^k(\infty)|_{k=a \cot \delta/2}^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{kern}}} \right)_{\text{Rüth}} dn \quad (\text{V.5.2})$$

Durch den Stoßparameter b anstatt Ω_{kern} ausgedrückt, lautet (V.5.2)

$$P(b)_{1\delta-\text{El.}} = \sum_{n \rightarrow 1\delta-\text{El.}} |a_{mn}^k(\infty)|_{k=b P_0}^2 P(b)_{\text{Rüth}} dn \quad (\text{V.5.3})$$

Der gesamte Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines δ -Elektrons ist, durch $P(b)$ ausgedrückt:

$$\sigma_{1\delta-\text{El.}} = 2\pi \int_0^\infty \left[\sum_{n \rightarrow 1\delta-\text{El.}} |a_{mn}^k(\infty)|_{k=b P_0}^2 dn \right] P(b)_{\text{Rüth}} b db \quad (\text{V.5.4})$$

Entsprechend lauten die Ausdrücke für die Erzeugung zweier oder mehrerer δ -Elektronen. Wollen wir die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung mindestens eines δ -Elektrons, so tragen dazu alle Zustände n bei, die mindestens ein δ -Elektron enthalten. Für die Bestimmung der Gesamtzahl von Kontinuumselektronen muß man die 1-Elektron-, 2-Elektronen- etc.-Beiträge verschieden wichten:

$$N(\delta-\text{El.}) \sim \sum_k k \sigma_{k\delta-\text{El.}} \quad (\text{V.5.5})$$

Zur Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnitte nehmen wir zunächst einmal ein Einelektronensystem an. Auf das Vielelektronensystem kommen wir danach zurück. Das Energiespektrum der δ -Elektronen erhalten wir aus (V.5.4) durch Differenzieren nach der Energie der Elektronen:

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = 2\pi \int_0^\infty \left[\sum_{(E_i)} |a_{m(E_i)}^k(\infty)|_{k=P_0 b}^2 \delta(E_e - E_i) \right] P(b) b db \quad (\text{V.5.6})$$

Dabei haben wir angenommen, daß wir als Kontinuumsbasis Wellenpakete mit den mittleren Energien E_e benutzt haben, für die $dn = \sum_{(E_i)} \delta(E_e - E_i) dE$ ist. Dieses Linienspektrum kann man ausschmieren, indem man schreibt:

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = 2\pi \int_0^\infty \left[\sum_{(E_i)} |a_{\mu\kappa}(E_i)^k|_{tK=P_{\infty}b}^2 f(E_e, E_i) \right] P(b)_{\text{kin}} b db \quad (\text{V.5.7})$$

wobei $f(E_e, E_i)$ eine Ausschmierung der δ -Funktion $\delta(E_e - E_i)$ ist.

Die Winkelverteilung des Spektrums erhalten wir, indem wir beachten, daß die Winkelverteilung des Kontinuumszustandes mit den Quantenzahlen (E_e) , $(\Psi_{E_e, \kappa}^\mu)$, durch die Spinoren $\chi_{\pm\kappa}^\mu(\vartheta_A, \varphi_A)$ gegeben ist; dabei sind ϑ_A, φ_A die Elektronenwinkel im durch $\mathcal{R}^A$ festgelegten Koordinatensystem (d. h. für $t \rightarrow \infty$ im atomaren System des Kerns A). Wegen der Orthogonalität der χ_κ^μ

$$\int \chi_{\pm\kappa'}^{+\mu'} \chi_{\pm\kappa}^\mu d\Omega_A = \delta_{\mu\mu'} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (\text{V.5.8})$$

erhalten wir deshalb [56, 57]:

$$\frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_A db} = 2\pi b P(b)_{\text{kin}} \sum_{E_i} f(E_e, E_i) \sum_{\mu, \kappa} \chi_{\kappa}^{+\mu}(\vartheta_A) \chi_{\kappa}^\mu(\vartheta_A) \left| (a_{\mu\kappa}^k(E_i)^\infty)_{\kappa} \right|_{tK=P_{\infty}b}^2 \quad (\text{V.5.9})$$

Wir haben hier die differentielle Form nach dem Stoßparameter b angegeben, da die Lage des atomaren Systems, d. h. die asymptotische internukleare Achse R von b abhängt und die elektronischen Winkel ϑ_A, φ_A bezüglich dieser von b abhängigen Achse definiert sind. (V.5.9) macht deshalb eine Voraussage für die Winkelverteilung von Elektronen der Energie E_e , die in Koinzidenz mit dem gestreuten Projektil gemessen werden. Wollen wir das über b integrierte Spektrum berechnen, so müssen wir zuvor die Winkelcharakteristiken $(\chi_{\kappa}^{+\mu} \chi_{\kappa}^\mu)(\vartheta_A)$ auf von b unabhängige Koordinaten Ω_A transformieren und dann über alle Stoßparameter integrieren, um so $\frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_A}$ zu erhalten.

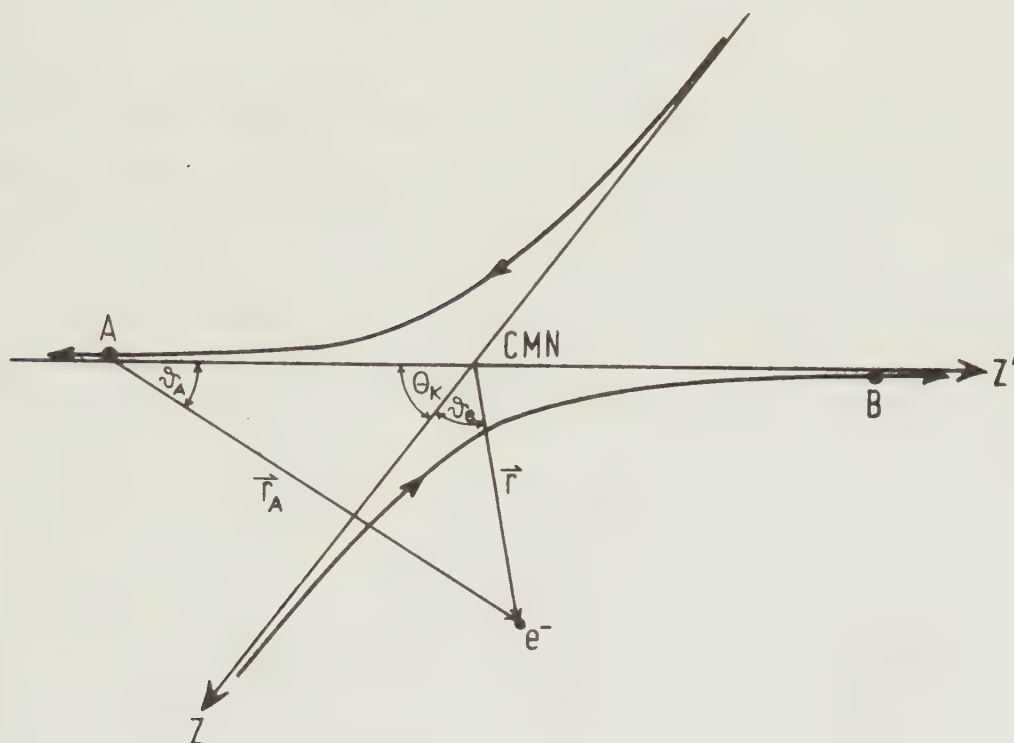
Diese Transformation erfolgt in zwei Schritten:

(1) Transformation vom am Kern A befestigten, also bezüglich des CMN bewegten System, auf ein paralleles, in Bezug auf CMN ruhendes System:

$$(\vartheta_A, \varphi_A) \rightarrow (\vartheta'_A, \varphi'_A)$$

(2) Rotation auf das nichtrotierende CMN-System: $(\vartheta'_A, \varphi'_A) \rightarrow (\vartheta_e, \varphi_e)$.

Zunächst wollen wir die Definition der Winkel anhand der folgenden Skizze erläutern:



Z deutet die z-Achse des nichtrotierenden CMN-Systems an (beam-Achse); auf sie beziehen sich die Winkel (ϑ_e, φ_e) . Z' ist die z-Achse des mitrotierenden CMN-Systems für $t \rightarrow \infty$ und auch des am Kern A befestigten Koordinatensystems (dessen z-Achse ja auch in R-Richtung gelegt worden war); auf Z' beziehen sich die Winkel $(\vartheta'_A, \varphi'_A)$ und $(\vartheta'_e, \varphi'_e)$. Alle φ -Winkel sind Null in der Streuebene.

(1) Die Transformation (1) hängt von der Energie des Elektrons ab: ein Elektron, das im mit A bewegten System die Energie E hat, d. h. mit dem Impuls $pc = \sqrt{E^2 - m^2 c^4}$ emittiert wird, hat im nicht mitbewegten System den

Impuls $\vec{p} + \Delta\vec{p} = \vec{p} - m \frac{\vec{v}_A}{\gamma_A} \vec{R}$ und eine entsprechend veränderte Energie:

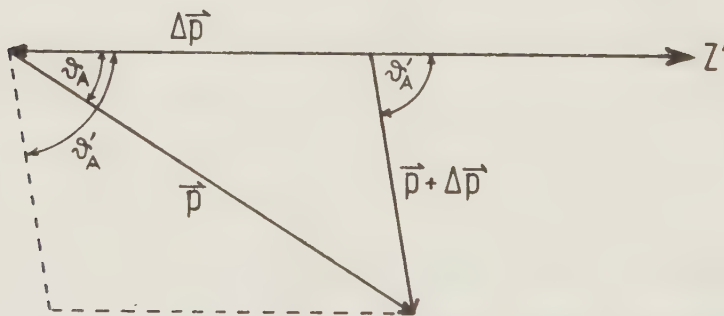
$$E_e' = \sqrt{E_e^2 + 2p\Delta p \cos\vartheta_A c^2 + \Delta p^2 c^2} \quad (\text{V.5.10})$$

Daraus folgt

$$dE_e' = \frac{E_e}{E_e'} \left(1 + \frac{2\Delta p}{p} \cos\vartheta_A \right) dE_e \quad (\text{V.5.11})$$

Dabei liegt die Impulsänderung in der Größenordnung $\Delta p c \sim 0.05 m c^2$ ($\dot{R} = 0.1c$, $M_N = 2M_\odot$) und die Energieverschiebung für $\vartheta_A = 0$ bzw. π bei $\Delta E_e \sim \pm 0.05 m c^2 \frac{pc}{E_e}$ (d. h. bei hochenergetischen Elektronen erreicht sie Werte bis zu $\pm 25 \text{ keV}$).

Außerdem transformiert sich der Raumwinkel ϑ_A : ein Elektron, das im mit A bewegten System unter den Winkeln φ_A, ϑ_A emittiert wird, hat im festgehaltenen System die Winkel $\varphi_A' = \varphi_A, \vartheta_A'$. ϑ_A' läßt sich aus folgender Skizze ableiten:



$$\begin{aligned} \cos\vartheta_A' &= \frac{(\vec{p} + \Delta\vec{p}) \cdot \Delta\vec{p}}{|\vec{p} + \Delta\vec{p}| \cdot \Delta p} = \frac{p \cos\vartheta_A + \Delta p}{|\vec{p} + \Delta\vec{p}|} = \\ &= \frac{p \cos\vartheta_A + \Delta p}{\sqrt{p^2 + \Delta p^2 + 2p\Delta p \cos\vartheta_A}} \end{aligned} \quad (\text{V.5.12})$$

Daraus folgt

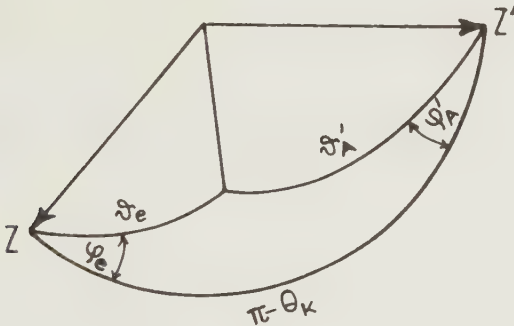
$$d\cos\vartheta_A' = d\cos\vartheta_A \left(\frac{p}{|\vec{p} + \Delta\vec{p}|} - \frac{p^2 \Delta p \cos\vartheta_A}{|\vec{p} + \Delta\vec{p}|^3} \right) \quad (\text{V.5.13})$$

Damit erhalten wir im festgehaltenen Koordinatensystem

$$\frac{d\sigma}{dE_e' d\Omega_A' db} = \frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_A db} \cdot \frac{dE_e}{dE_e'} \cdot \frac{d\cos\vartheta_A}{d\cos\vartheta_A'} = \quad (\text{V.5.14})$$

$$= \frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_A db} \cdot \frac{E_e'}{E_e} \left(1 + \frac{2\Delta p}{p} \cos\vartheta_A \right)^{-1} \left(\frac{p}{|\vec{p} + \Delta\vec{p}|} - \frac{p^2 \Delta p \cos\vartheta_A}{|\vec{p} + \Delta\vec{p}|^3} \right)^{-1}$$

(2) Im zweiten Schritt rechnen wir die auf die Z' -Achse bezogenen Winkel $(\vartheta_A', \varphi_A')$ auf die auf Z bezogenen Winkel (ϑ_e, φ_e) um. Dazu betrachten wir folgende Skizze:



Nach dem Kosinussatz der sphärischen Trigonometrie [58] gilt

$$\cos\vartheta_A' = -\cos\theta_k \cos\vartheta_e + \sin\theta_k \sin\vartheta_e \sin\varphi_e \quad (\text{V.5.15})$$

Der Sinussatz liefert [58]

$$\sin\varphi_A' = \frac{\sin\vartheta_e}{\sin\vartheta_A'} \sin\varphi_e \quad (\text{V.5.16})$$

Da diese Transformation eine reine Drehung ist, ist

$$d\Omega_e = d\Omega_A' \quad (V.5.17)$$

Wir müssen deshalb nur in $\frac{d\sigma}{dE_e' d\Omega_A' db}$ überall $\cos\vartheta_A'$ durch (V.5.15) und φ_A' durch (V.5.15/16) ausdrücken, um $\frac{d\sigma}{dE_e' d\Omega_e db}$ zu erhalten. Wenn wir dann noch θ_k durch den Stoßparameter ersetzen, kann man über alle Stoßparameter integrieren und bekommt den zweifach differentiellen Querschnitt $\frac{d\sigma}{dE_e' d\Omega_e}$, d. h. die Winkelverteilung der Elektronen mit Energie E_e' im nichtrotierenden CMN-System.

Die Formeln (V.1.10) bis (V.5.16) geben die Vorschrift, wie man aus dem differentiellen Streuquerschnitt (V.5.9) im atomaren, am Kern A befestigten System (den man direkt aus den mit Hilfe der gekoppelten Kanalgleichungen berechneten asymptotischen Besetzungsamplituden bestimmen kann) den differentiellen Streuquerschnitt im entlang der Strahlachse orientierten CMN-System ausrechnet. Dabei ist

$$\frac{d\sigma}{dE_e' d\Omega_e db} \quad (V.5.18)$$

die mit dem gestreuten Ion in Koinzidenz gemessene Winkelverteilung der Elektronen, während bei

$$\frac{d\sigma}{dE_e' d\Omega_e} \quad (V.5.19)$$

über alle Streuwinkel für den Kern integriert worden ist. Durch diese Integration kann einiges an Struktur in (V.5.18) verloren gehen; falls z. B. eine ausgesprochene Anisotropie bezüglich der Z'-Achse besteht (d. h. $\frac{d\sigma}{d\Omega_A' dE_e}$ anisotrop ist), so kann diese Anisotropie durch Integration über alle möglichen Orientierungen der Z'-Achse ausgeschmiert werden. Deshalb sagt eine Isotropie der Winkelverteilung (V.1.19) noch nichts über die Isotropie des Koinzidenzspektrums (V.5.18) aus.

Eine weitere Meßmöglichkeit stellt die Winkelverteilung der Kontinuumslektronen in Koinzidenz mit einem Loch in der Elektronenhülle dar. Die Form des Wirkungsquerschnitts (ausgedrückt durch die Amplituden

$a_{\text{rel}}(\infty))$ für diesen Prozeß wurde von Reinhardt [47] angegeben. Die Transformation auf das laborfeste System geht ganz analog zur nicht in Koinzidenz gemessenen Winkelverteilung.

Der in diesem Kapitel entwickelte Formalismus zur Behandlung der Kontinuumselektronen eröffnet erstmalig ein Konzept zur Berechnung von Winkelverteilungen für die in einem Schwerionenstoß erzeugten δ -Elektronen. Die hier entwickelte Theorie muß in der Lage sein, die kürzlich veröffentlichten experimentellen Daten für $\frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_e}$ in Blei-Blei-Stößen [49,50] (die eine Anisotropie des Spektrums von $<15\%$ liefern) zu reproduzieren, und darüberhinaus Vorhersagen für die Winkelverteilungen von Koinzidenzspektren zu machen. Die dazu notwendigen numerischen Rechnungen übersteigen den Rahmen, den ich mir in dieser Arbeit gesteckt habe, und deshalb werde ich mich an dieser Stelle auf die Formulierung der Theorie beschränken.

VI. Die switching function

Wie schon in Abschnitt II.3 erwähnt, ist die switching function außer durch die Randbedingungen bei $R=0$ und $R \rightarrow \infty$ nicht weiter festgelegt. Jede Wahl von $f(\underline{r}, R)$, die diese Randbedingungen erfüllt, ist somit formal gleichwertig mit allen anderen. Damit reduziert sich die Frage einer speziellen Wahl von $f(\underline{r}, R)$ auf ein praktisches Problem: kann man $f(\underline{r}, R)$ so wählen, daß die praktische numerische Auswertung der gekoppelten Kanalgleichungen möglichst einfach wird? Dafür gibt es nun verschiedene mögliche Kriterien. Z. B. kann man fordern, daß durch die Wahl von $f(\underline{r}, R)$ bei einem Abschneiden der Basis möglichst geringe Fehler auftreten, d. h. daß die Einführung der switching function alle Kopplungen an Zustände außerhalb des berücksichtigten Basisuntertraumes unterdrückt. Dieses Kriterium würde zweifellos zu einer recht komplizierten switching function führen, die von der Wahl des berücksichtigten Basisraumes abhängen würde. Oder man könnte versuchen, durch $f(\underline{r}, R)$ die Kopplungen zwischen zwei ganz bestimmten Zuständen zu minimieren (was dem Übergang zu einer diabatischen Basis entsprechen könnte). Wir wollen hier keines dieser ehrgeizigen Programme angehen, deren Durchführung in jedem Fall auf eine Minimierung in einem vieldimensionalen Parameterraum ($Z_A, Z_B, E_{tot}, b, \text{Fermikante, etc. ...}$) hinauslaufen würde. Wir wollen dagegen folgende Überlegung zum Ausgangspunkt für unsere Wahl der switching function nehmen:

Wir gehen aus von der ursprünglichen Idee der Translationsfaktoren, nämlich asymptotisch die spuriosen Kopplungen aufzuheben, die von der Nichtberücksichtigung des Translationseffekts herrühren. Wir fordern nun, $f(\underline{r}, R)$ soll so gewählt werden, daß die Translationsmatrixelemente $\vec{A}_{\mu\lambda}$ immer gerade den spuriosen Anteil der $\vec{P}_{\mu\lambda}$ -Kopplungen aufheben, der von der Vernachlässigung des Translationseffektes stammt. Dieser Translationseffekt wird verschwinden im molekularen Grenzfall (d. h. dort enthält $\vec{P}_{\mu\lambda}$ keine spuriosen Anteile) und wird maximal für $R \rightarrow \infty$ (wo z. B. die Radialkopplung $P_{\mu\lambda}^R$ vollkommen spurios ist). Im Zwischenbereich wird

der Translationseffekt davon bestimmt werden, in welchem Maße die Elektronen von Kern A bzw. B "mitgenommen" werden.

(1) Wenn man davon ausgeht, daß dieses Mitnehmen im wesentlichen vom Verhältnis Elektronenradius zu Kernabstand abhängt, daß also ein Elektron in dem Maße sich z. B. vom Kern A mitgenommen fühlt, wie das Verhältnis r_A/R abnimmt, so kann man z. B. den einparametrischen Ansatz machen (der die Randbedingungen aus Abschnitt II.3 erfüllt):

$$\frac{\lambda + f(\underline{r}, \underline{R})}{2} = \tanh gR \left(\frac{1}{r_B} - \frac{1}{r_A} \right) \cdot \begin{cases} \frac{1+\lambda}{2} & r_B < r_A \\ \frac{1-\lambda}{2} & r_A < r_B \end{cases} \quad (\text{VI.1})$$

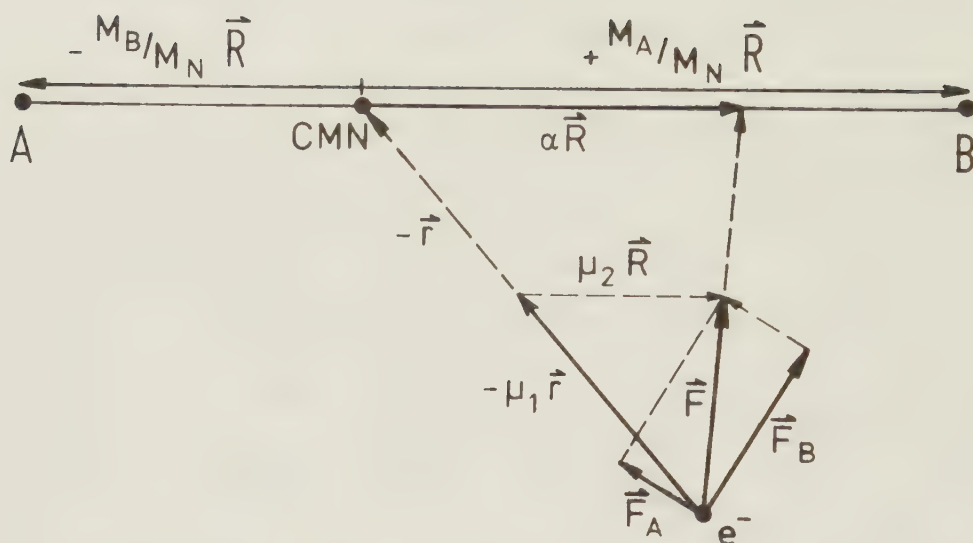
wobei g physikalisch das kritische Verhältnis R/r_A bzw. R/r_B ist, wo der Übergang von einem "molekularen" zu einem "atomaren" Elektron stattfindet. Den Parameter g kann man durch eine Optimierungsvorschrift bestimmen, z. B. durch die Forderung, daß die Summe aller Kopplungen an einen Zustand m nach Korrektur mit $\bar{A}_{mn}$ möglichst klein werden soll:

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{(\vec{P}_{mn} + \vec{A}_{mn}(g))^2}{\vec{P}_{mn}^2} \rightarrow \text{minimal} \quad (\text{VI.2})$$

Wenn der Ansatz (VI.1) gut ist, wird das so bestimmte g_{opt} universell sein. I. a. wird g_{opt} jedoch vom Kernabstand R und vom betrachteten Zustand m abhängen:

$$g_{\text{opt}} = g_{\text{opt}}(m, R) \quad (\text{VI.3})$$

Ich habe dieses Verhalten untersucht und die Resultate (die weiter unten präsentiert werden) mit einem parameterfreien Ansatz [59] für $f(\underline{r}, \underline{R})$ verglichen, der sich aus folgender Überlegung ableiten läßt (siehe Figur):



(2) Man betrachte ein Elektron im Feld zweier Kerne; $\vec{F}_A$ und $\vec{F}_B$ seien die Kraftvektoren, die von Kern A bzw. B auf das Elektron wirken, $\vec{F}$ sei die resultierende Gesamtkraft. Falls $\vec{F}$ genau auf Kern A zeigte, würden wir sagen, das Elektron gehöre zum Kern A, und wir würden $f=-1$ setzen. Für den Kern B gilt entsprechendes. Falls $\vec{F}$ dagegen auf das Kernmassenzentrum zeigt, würden wir sagen, das Elektron gehöre weder zu A noch zu B, und wir würden $\lambda + f = 0$ setzen. Dies können wir allgemein folgendermaßen erreichen: wir verlängern $\vec{F}$, bis der Vektor die internukleare Achse schneidet. Den resultierenden Abschnitt αR setzen wir ins Verhältnis zum Kernabstand R und definieren

$$\frac{\lambda + f(r, R)}{2} := \alpha \quad (\text{VI.4})$$

Aus der Figur leitet man her

$$\alpha = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{M_A}{M_N} \frac{1 - \left(\frac{z_A}{z_B}\right) \left(\frac{\mu_B}{\mu_A}\right) \left(\frac{r_B}{r_A}\right)^3}{1 + \left(\frac{z_A}{z_B}\right) \left(\frac{r_B}{r_A}\right)^3} \quad (\text{VI.5})$$

Man verifiziert leicht, daß α die richtigen Grenzwerte annimmt:

$$\begin{aligned} \text{(i) } r_A \rightarrow 0, R \text{ fest} &\Rightarrow \alpha \rightarrow -\frac{M_B}{M_N} = \frac{\lambda-1}{2} = \frac{\lambda+f_A}{2} \\ \text{(ii) } r_B \rightarrow 0, R \text{ fest} &\Rightarrow \alpha \rightarrow \frac{M_A}{M_N} = \frac{\lambda+1}{2} = \frac{\lambda+f_B}{2} \\ \text{(iii) } R \rightarrow 0, r_A, r_B \text{ endlich} &\Rightarrow \alpha \rightarrow \frac{2_B M_A - 2_A M_B}{M_N (2_A + 2_B)} \end{aligned}$$

In diesem Fall verschwindet α nur für symmetrische Systeme oder solche mit $\frac{2_A}{2_B} = \frac{M_A}{M_B}$. Dies liegt daran, daß das Massenzentrum nicht identisch mit dem Ladungszentrum ist. Da beim Betrachten der kinetischen Energie der Relativbewegung das CMN der "natürliche" Koordinatenursprung ist, sich aber auf der anderen Seite bei der Begründung der Form der switching function über die elektromagnetischen Kräfte das Ladungszentrum als der "natürliche" Nullpunkt ergibt, treten hier geringe Unstimmigkeiten auf. Da diese jedoch sehr klein sind (im Grenzfall (iii) ergibt sich für Blei-Curium-Stöße $\alpha = 4.5 \cdot 10^{-3}$, für Uran-Curium-Stöße $\alpha = 3.5 \cdot 10^{-4}$), brauchen wir uns darum keine großen Sorgen zu machen.

Mit (VI.1) und (VI.5) haben wir zwei Ansätze für die switching function, die wir miteinander vergleichen können. Dazu wurde zunächst einmal in (VI.1) der Parameter g optimiert, indem durch numerische Iteration die Summe aller Anregungen in einen Zustand $|m\rangle$ hinein oder aus ihm heraus nach (VI.2) minimiert wurde (dabei wurde über die 21 tiefsten Zustände summiert). Dies wurde für zwei Kernabstände ($R=35$ fm und $R=3000$ fm) für das Uran-Curium-System durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß der resultierende optimale Parameter g_{opt} in keiner Weise universell ist, sondern sowohl von R als auch vom betrachteten Zustand $|m\rangle$ stark abhängt. Zum Teil ist das Minimum von (VI.2) auch so schwach ausgeprägt, daß g_{opt} nicht vernünftig zu bestimmen ist. Folgende kleine Tabelle faßt die Resultate für g_{opt} zusammen:

$ m\rangle$	R	g_{opt}
$1\Sigma(1s_{\frac{1}{2}}\sigma)$	35 fm	4.58×10^{-2}
$3\Sigma(2s_{\frac{1}{2}}\sigma)$	35 fm	4.41×10^{-2}
$2\Sigma(2p_{\frac{1}{2}}\sigma)$	35 fm	1.74×10^{-2}
$8\Sigma(3d_{\frac{1}{2}}\sigma)$	35 fm	>14
$1\Sigma(1s_{\frac{1}{2}}\sigma)$	3000 fm	1.56
$4\Sigma(2s_{\frac{1}{2}}\sigma)$	3000 fm	$>.89$
$5\Sigma(3d_{\frac{1}{2}}\sigma)$	3000 fm	$>.80$

Auf der anderen Seite ergab sich das erfreuliche Resultat, daß das mit g_{opt} aus (VI.1) berechnete Minimum von (VI.2) fast immer sehr nahe (Abweichungen $<5\%$) an dem Wert lag, den man durch Benutzen des parameterfreien Ansatzes (VI.5) aus (VI.2) erhielt. Nur in wenigen Fällen war die Summe der Anregungen mit der parameterfreien switching function geringfügig größer als bei Benutzung von (VI.1); dagegen kann es auch geschehen, daß man mit (VI.5) sogar etwas bessere Ergebnisse als durch Optimieren von (VI.1) erhält.

Diese Erkenntnis gab uns die Überzeugung, daß es (in Anbetracht der starken Schwankungen von g_{opt} und der beträchtlichen Rechenzeit, die zur iterativen Berechnung von g_{opt} benötigt wird) am sinnvollsten sei, für die systematische Berechnung der Korrekturmatrixelemente $\vec{A}_{mn}$ den parameterfreien Ansatz (VI.5) für die switching function zu verwenden. Ein weiterer Vorteil dieser switching function ist, daß sie eine rationale Funktion von r_A, r_B ist im Gegensatz zu (VI.1), wo f von r_A, r_B eine transzendente Abhängigkeit hat, deren Bestimmung auf dem Computer mehr Rechenzeit verbraucht. Da nach Anhang E die Berechnung der switching function derjenige Rechenschritt ist, der bei der Berechnung der Matrixelemente die Rechenzeit am empfindlichsten beeinflusst (da sie bei der zweidimensionalen Integration des Matrixelementes für jeden Winkel und jeden r -Wert bestimmt werden muß), betragen alleine die daraus resultierenden Unterschiede in der Rechenzeit etwa 30%.

VII. Der Einfluß der Translationsmatrixelemente auf die K-Loch-Erzeugung in Blei-Curium-Stößen

Mit der im vergangenen Kapitel diskutierten parameterfreien switching function wurden nun für das System Blei-Curium die Translationsmatrixelemente berechnet. Dabei wurden die von W. Betz [60] berechneten gebundenen Lösungen der Zweizentrendiracgleichung benutzt^{*)}. Es wurden alle Matrixelemente zwischen den 11 untersten Σ - und den 4 untersten Π -Zuständen berechnet, und zwar für Kernabstände zwischen $R=16$ fm und $R=3000$ fm. Damit sind im Grenzfall vereinigter Atome bis auf zwei Δ -Zustände die drei untersten quasiautomaren Schalen (K,L,M) vollständig mitgenommen.

In allen bisherigen Rechnungen von Kirsch [18,19], Reinhardt [47] und Soff [16,52] wurden die Matrixelemente ab etwa 1500-3000 fm künstlich abgeschnitten, sei es durch eine exponentielle Dämpfung (Kirsch) oder einen polynomialen Fit $|P_{mn}| \sim \beta R^\alpha$ bei 1500 fm (Reinhardt). Dabei stellte sich heraus, daß (vor allem bei Rechnungen, die nur wenige Zustände berücksichtigen) die Ergebnisse der numerischen Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen (also z. B. die K-Loch-Amplitude) recht empfindlich davon abhängen, wie und wo man die Matrixelemente künstlich abschneidet. In unserer Rechnung wird nun das Abschneiden auf natürliche Weise durch die Translationsmatrixelemente besorgt. Damit ist es möglich, über die Güte der bisher benutzten Abschneideverfahren eine Aussage zu machen. Es stellt sich heraus, daß alle bisher gewählten Abschneideverfahren unphysikalisch sind und (zumindest bei Rechnungen mit wenigen Zuständen) zu willkürlichen Ergebnissen führen. Woran das liegt, wird im folgenden im Detail ausgeführt.

^{*)} Ich bin Herrn W. Betz für das Überlassen seiner gesamten Daten für das Blei-Curium-System sehr dankbar.

VII.1 Das Verhalten der Translationsmatrixelemente

In den Figuren 3 bis 14 habe ich einige der korrigierten Kopplungsmatrixelemente $(\vec{P}+\vec{A})_{m\mu}$ aufgetragen. Tatsächlich sind für große Kernabstände fast alle korrigierten Matrixelemente kleiner als die unkorrigierten. Nur bei wenigen Kopplungen zeigen die Translationsmatrixelemente bei $R=3100$ fm noch nicht das erwartete Verhalten, nämlich die $\vec{P}_{m\mu}$ -Kopplungen zu verkleinern (siehe z. B. die Figuren 12,14). Allerdings gibt es auch nur wenige Matrixelemente, bei welchen die Korrekturen dort schon wirklich einen massiven Effekt haben. In Figur 7 z. B. ist zu erkennen, daß die radiale Kopplung zwischen 8Σ und 1Σ bei 3000 fm durch die Korrektur auf etwa 10% des ursprünglichen Wertes reduziert wird. Dies ist jedoch das weitaus beste Ergebnis, das erzielt wurde. Selbst Kopplungen zwischen Zuständen, von denen man intuitiv annehmen könnte, daß sie bei 3100 fm schon so gut wie atomar sein müßten, sind trotz der Korrekturen noch relativ stark: so z. B. die radiale $2\Sigma-1\Sigma$ -Kopplung (asymptotisch $1s(\text{Pb})-1s(\text{Cm})$), die bei etwa 2500-3500 fm das typische sharing-Verhalten [61,62] zeigt (siehe Figur 3a,b) und von den Korrekturen (2%) kaum modifiziert wird, oder die radiale $4\Sigma-1\Sigma$ -Kopplung (asymptotisch $2s(\text{Pb})-1s(\text{Cm})$, siehe Figur 5), die durch die Korrekturen nur auf etwa 1/3 reduziert wird. Obwohl die Korrekturen also fast durchweg das richtige Vorzeichen haben, ist ihre Größe doch viel geringer, als erwartet wurde. Offenbar verhält sich das Blei-Curium-System bei $R=3100$ fm nicht einmal in den innersten Schalen so asymptotisch, daß man von getrennten Atomen sprechen könnte und die Translationsfaktoren ihren Zweck voll erfüllen.

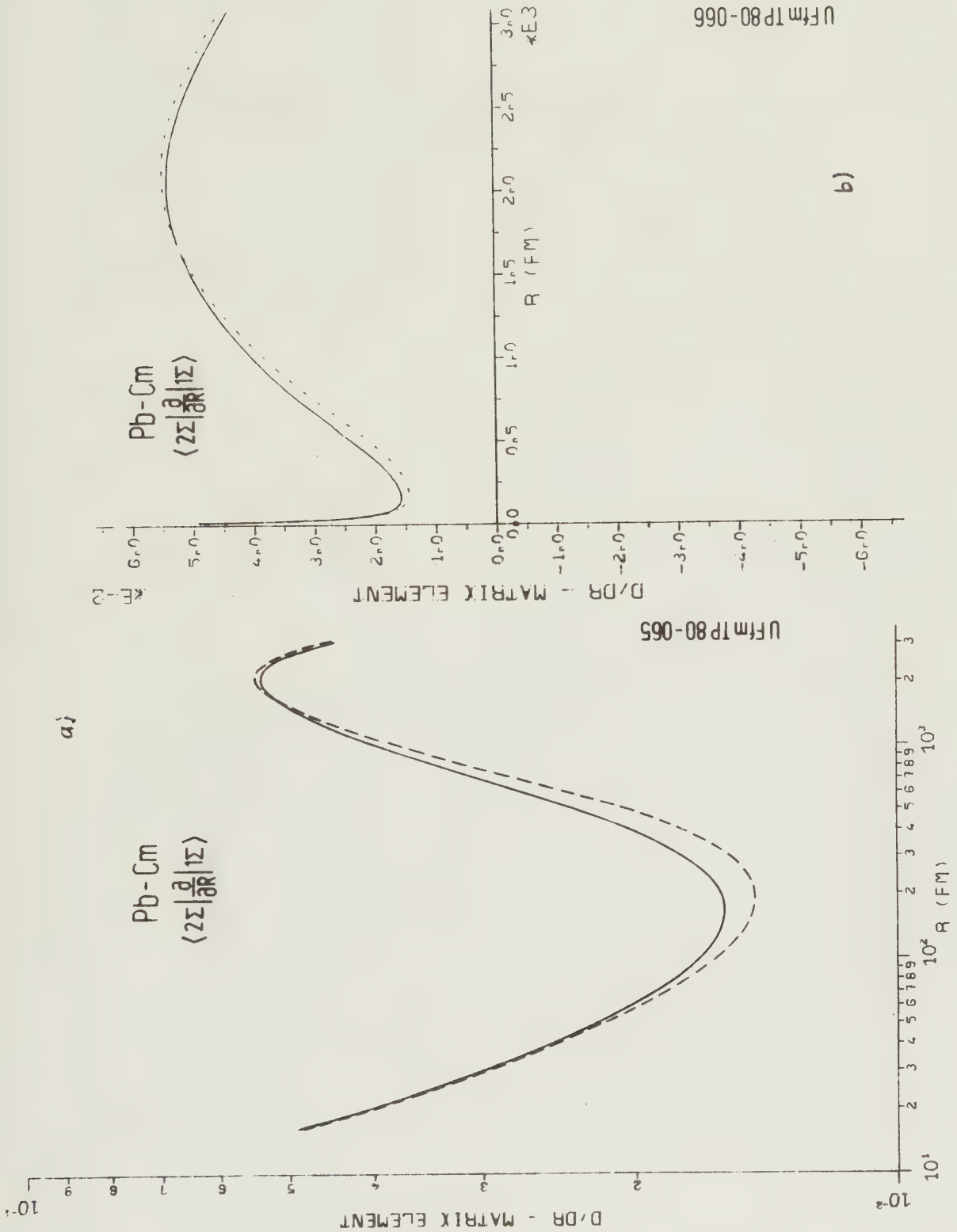


Fig. 3a,3b: Das radiale $2\Sigma-1\Sigma$ -Matrixelement für das Pb-Cm-System.

---: das d/dR -Matrixelement ohne Korrektur; —: das korrigierte Matrixelement. Der sharing-Buckel kommt in der linearen Darstellung (Fig. 3b) besonders gut zum Ausdruck.

Die Figuren 4 bis 9 zeigen einige der radialen Matrixelemente für das Blei-Curium-System. Dabei sind die durchbrochenen Kurven die unkorrigierten d/dR -Matrixelemente [60]; die durchgezogenen Kurven entsprechen den durch Translationsmatrixelemente korrigierten radialen Kopplungen. Es sind durchwegs die Beträge der Matrixelemente aufgetragen; das Vorzeichen wurde in den Figuren durch kleine (+) bzw. (-) angegeben.

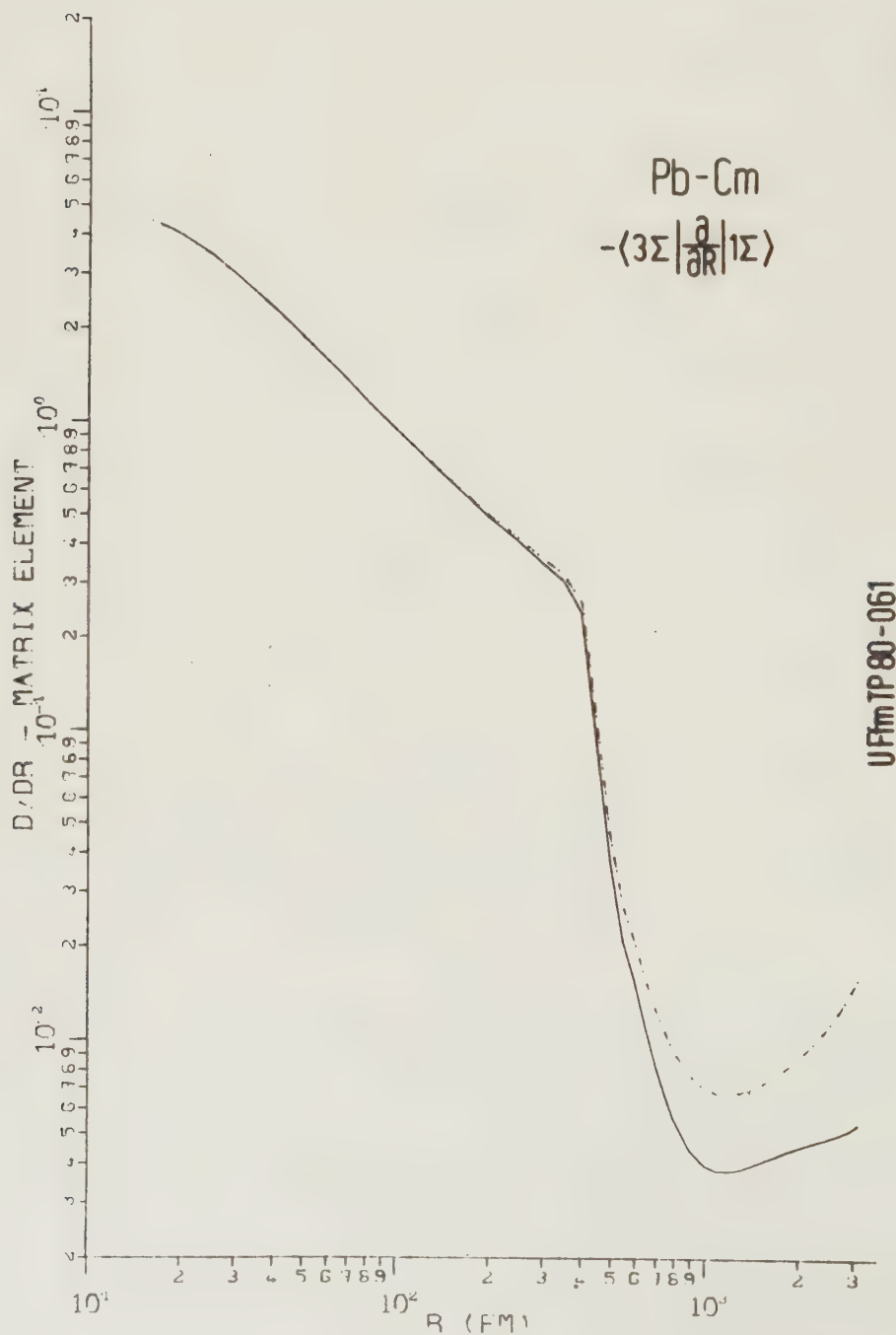


Fig. 4



Fig. 5

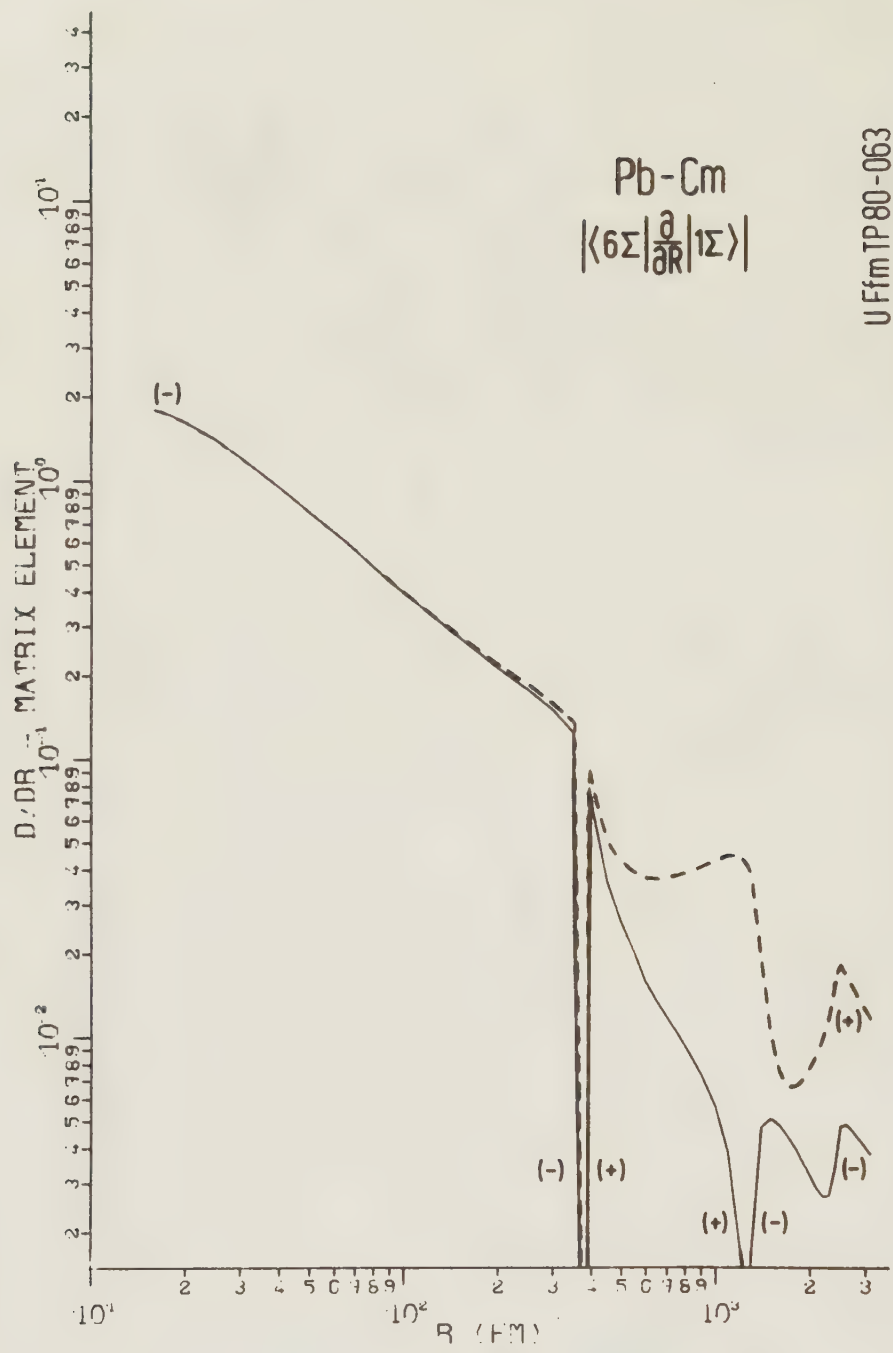


Fig. 6

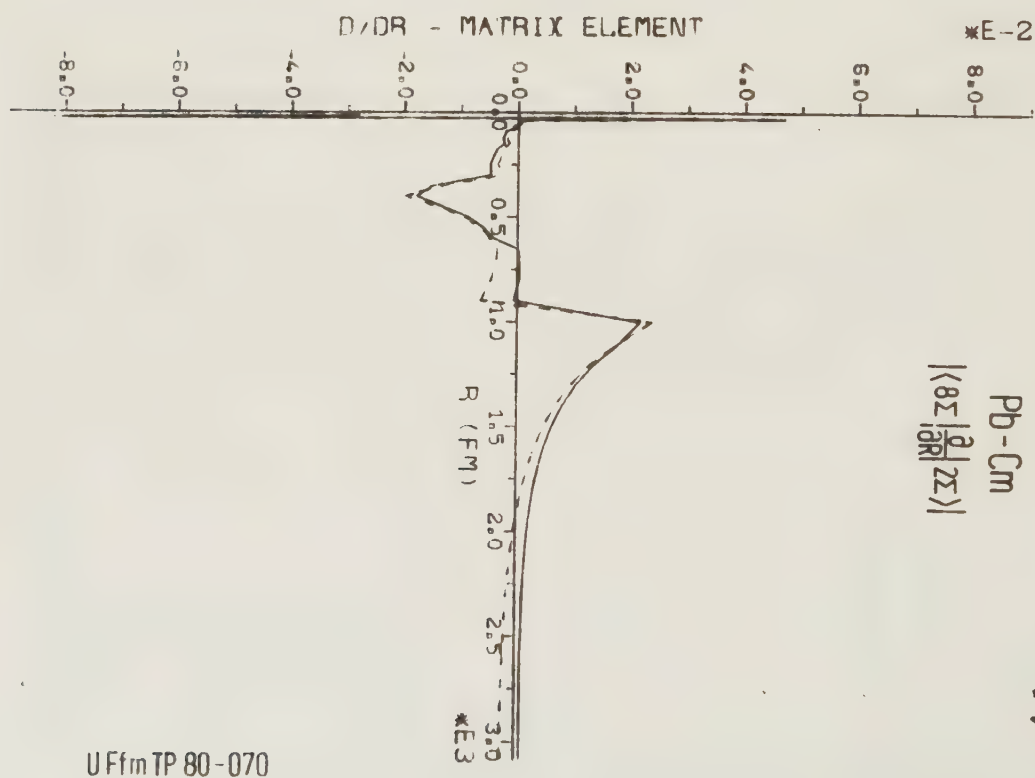
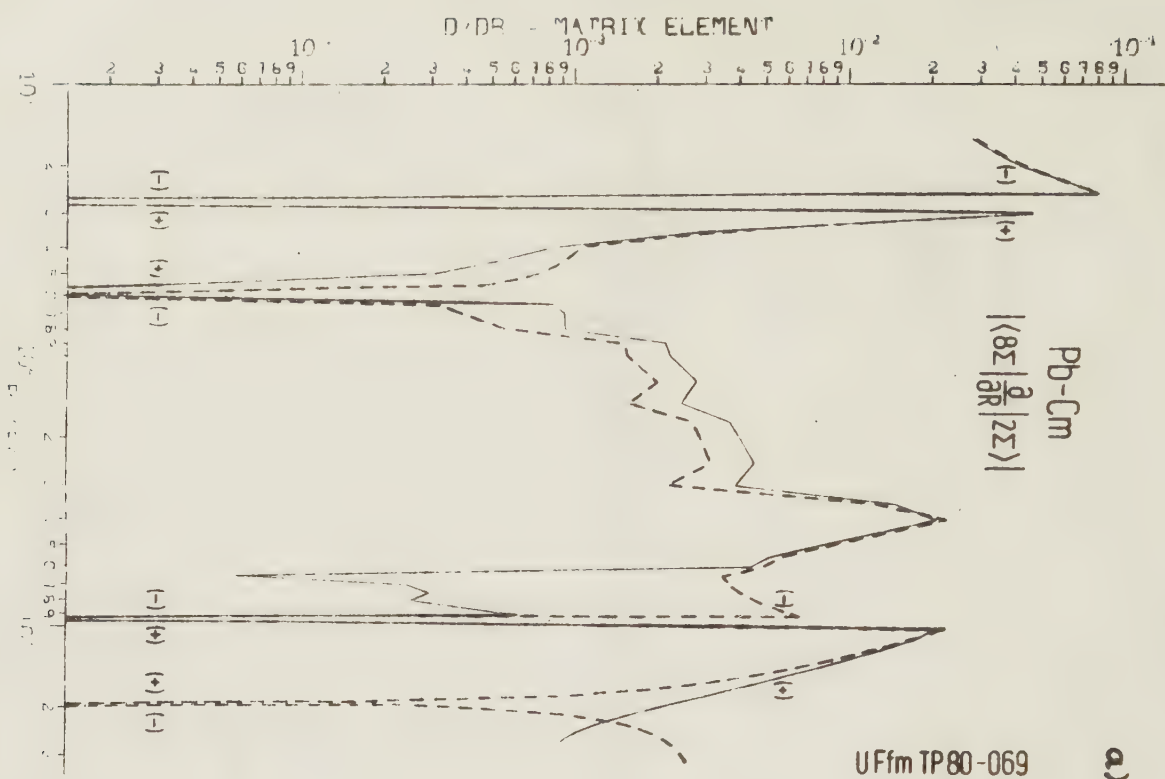


Fig. 8 a, b

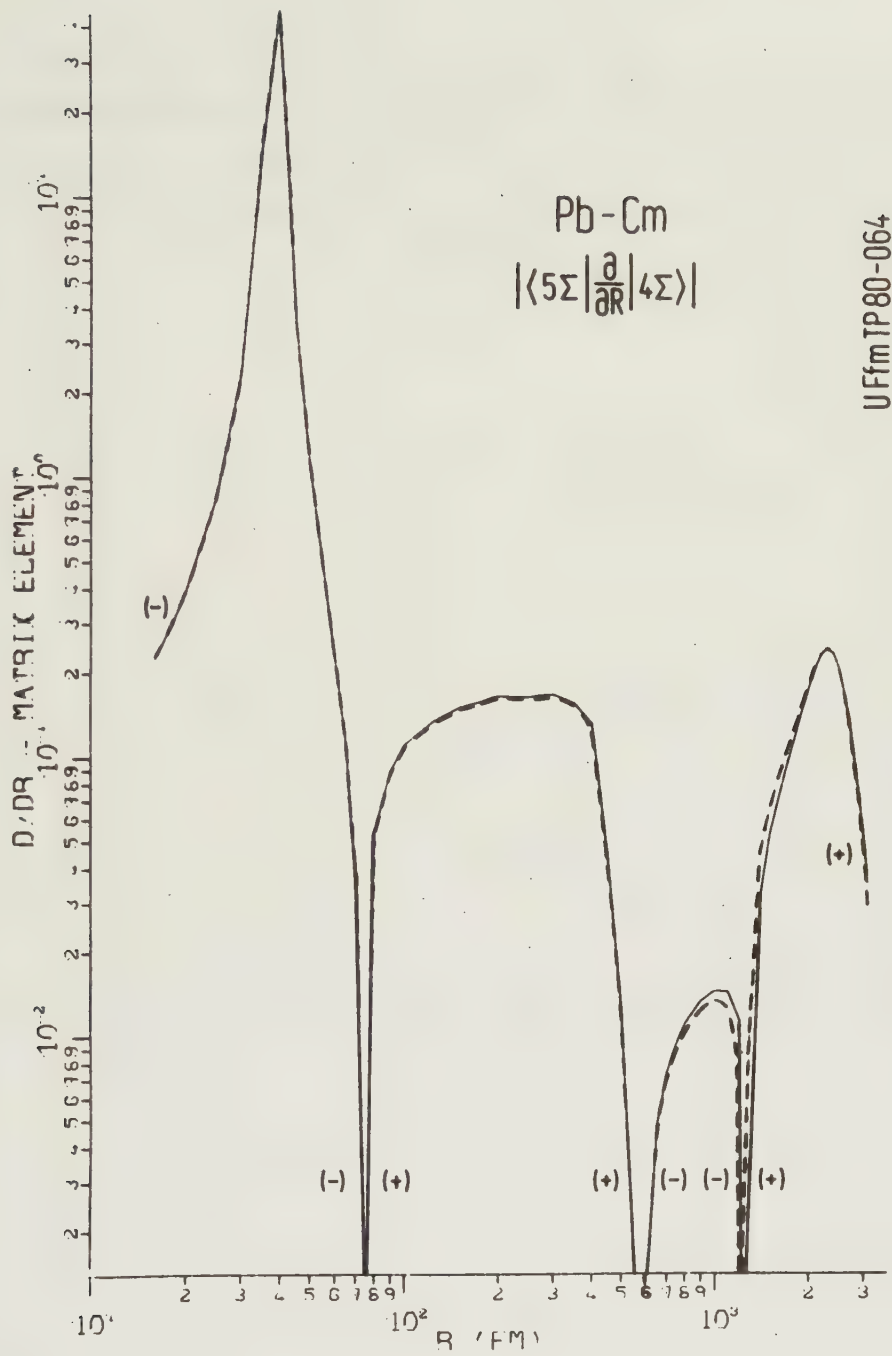


Fig. 9

Die Figuren 10 bis 14 zeigen einige der Rotationsmatrixelemente für das Blei-Curium-System. Dabei sind die durchbrochenen Kurven die unkorrigierten J_y -Matrixelemente [60]; die durchgezogenen Kurven entsprechen den durch Translationsmatrixelemente korrigierten Rotationskopplungen.

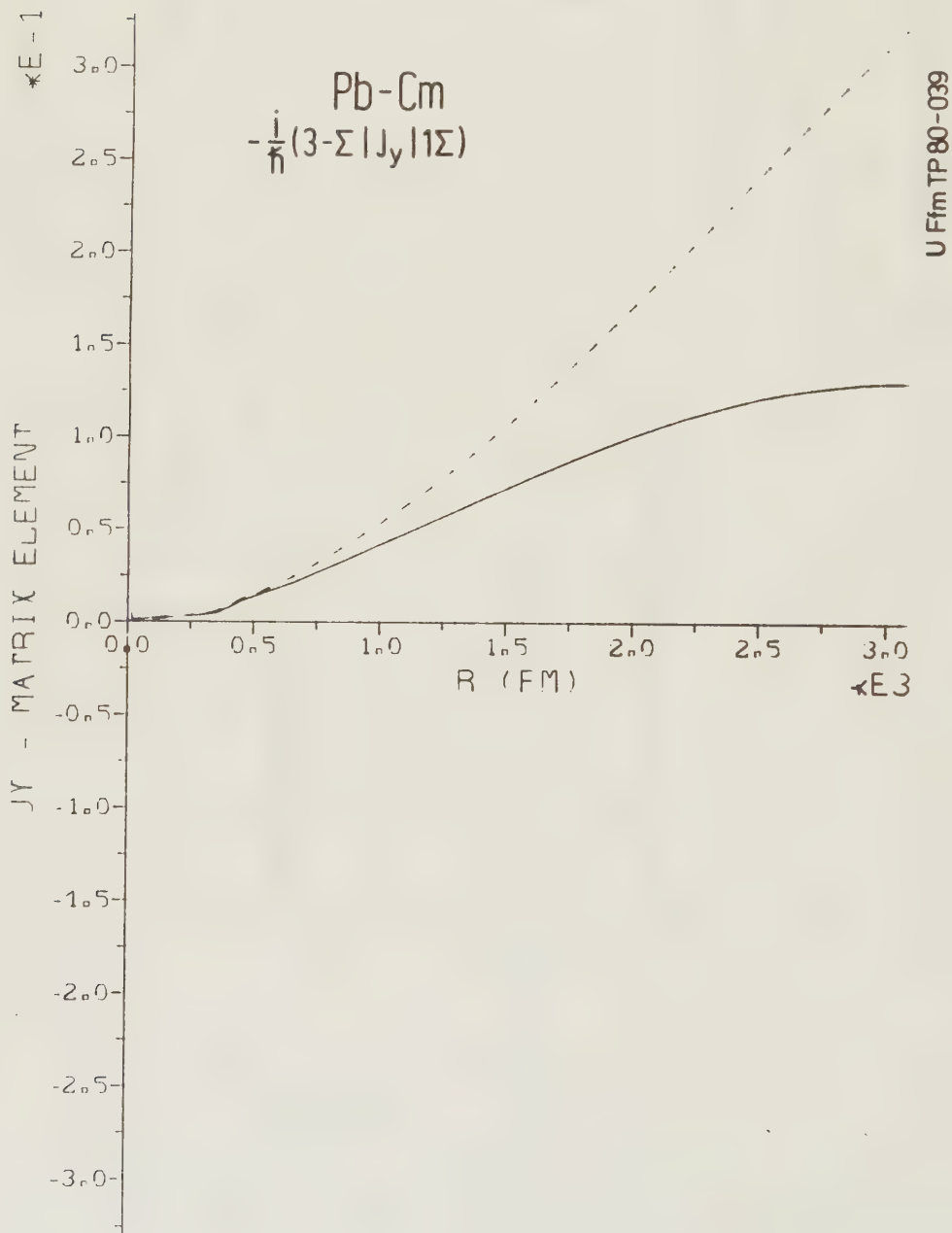


Fig. 10

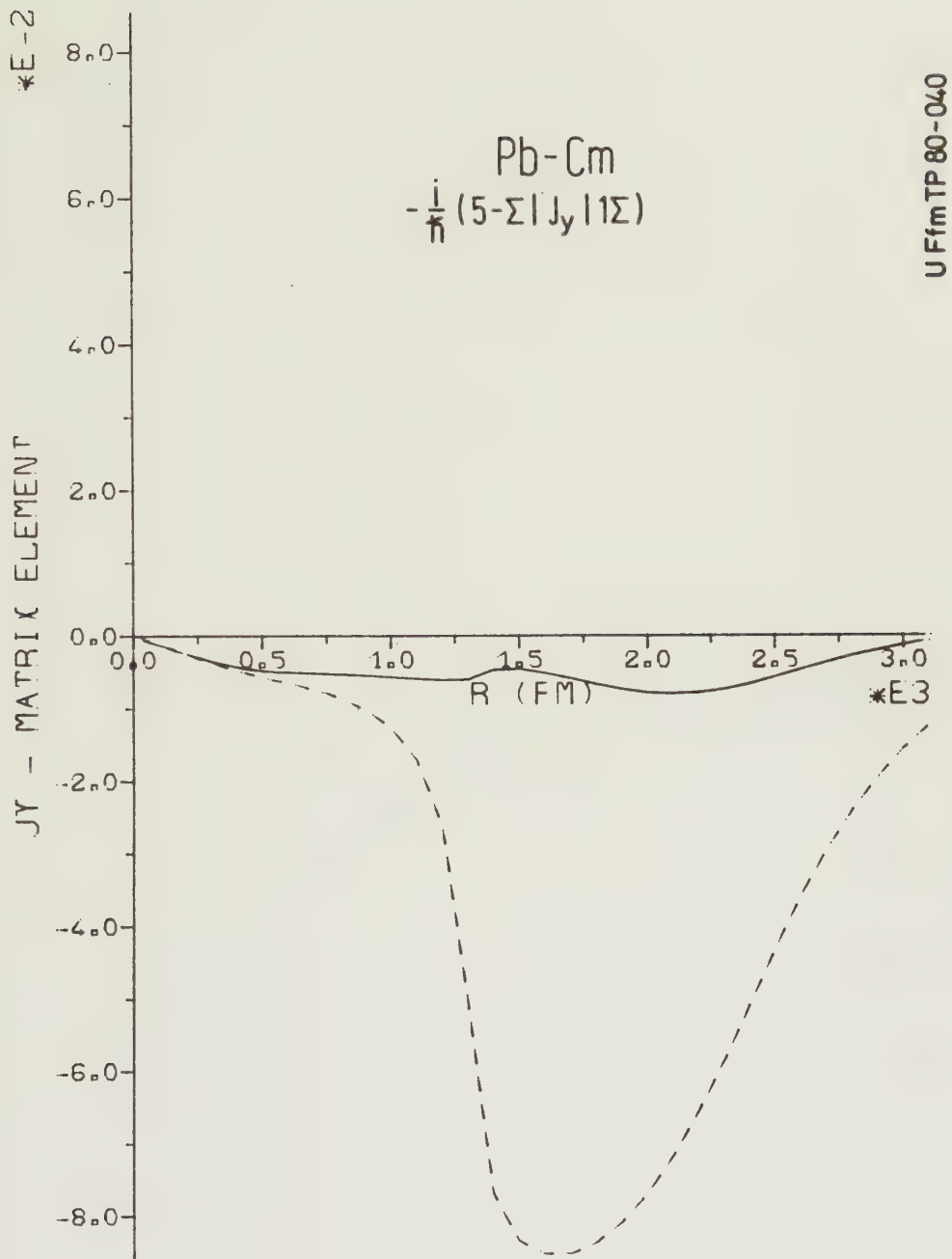


Fig. 11

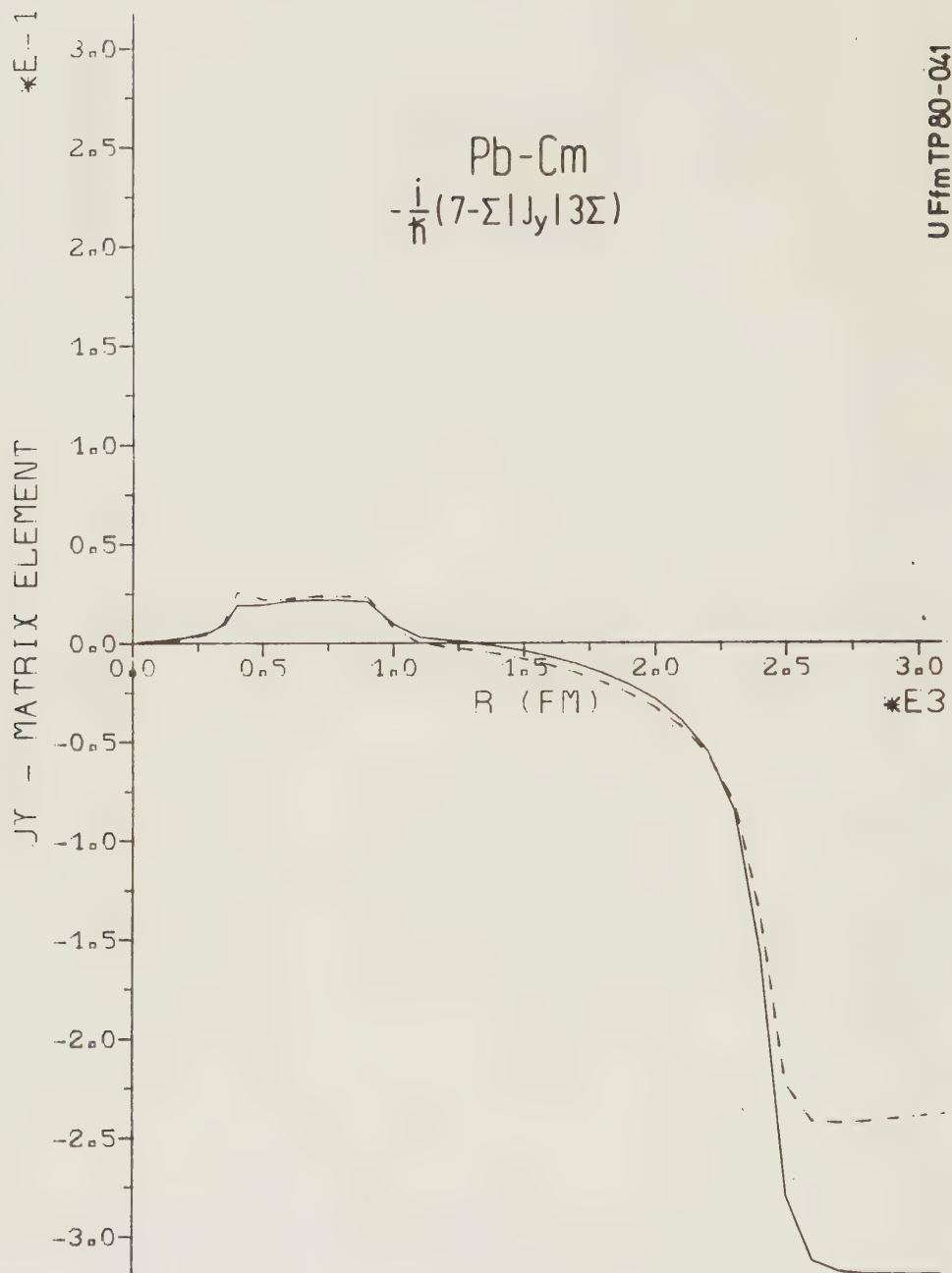
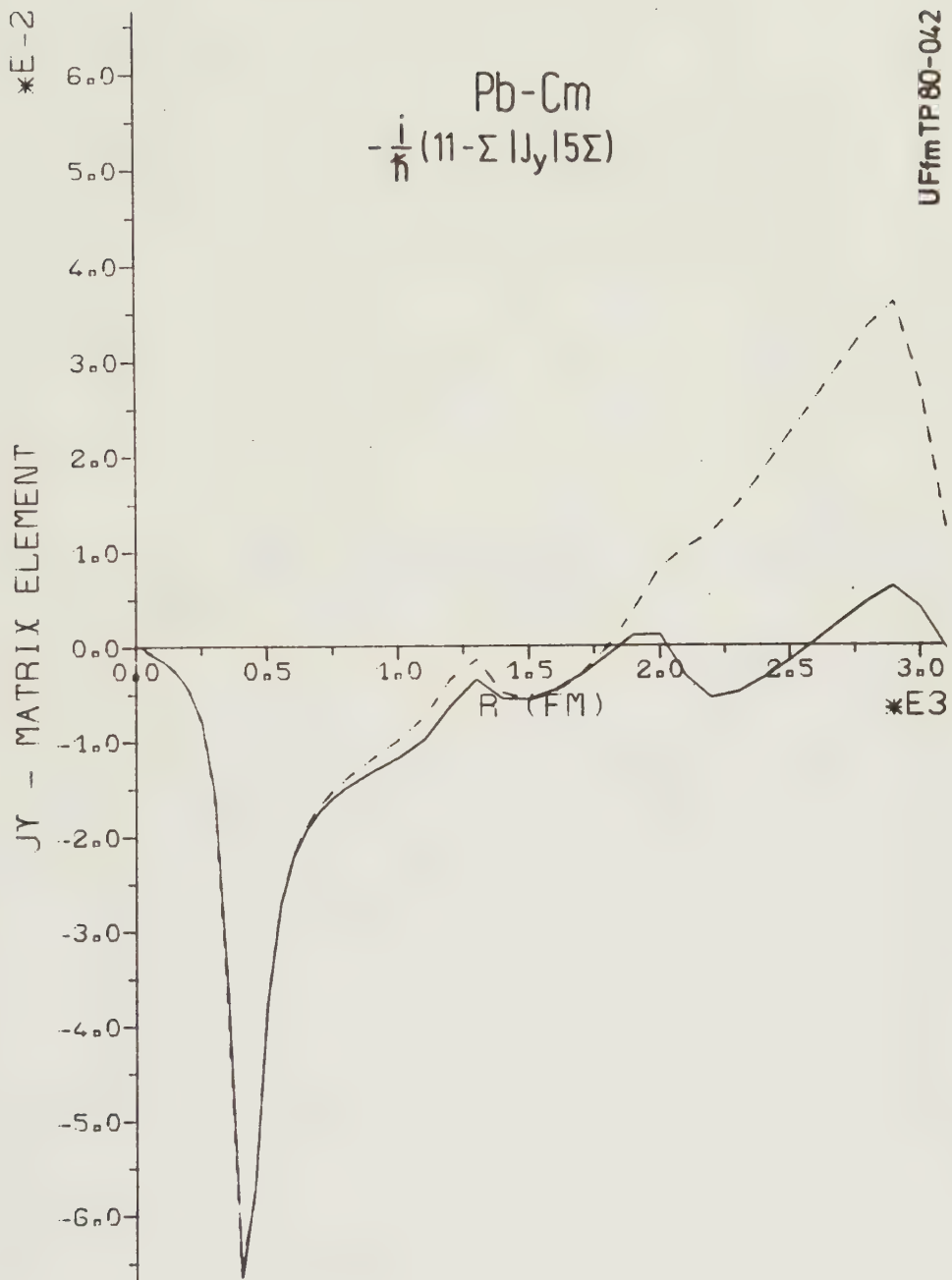


Fig. 12



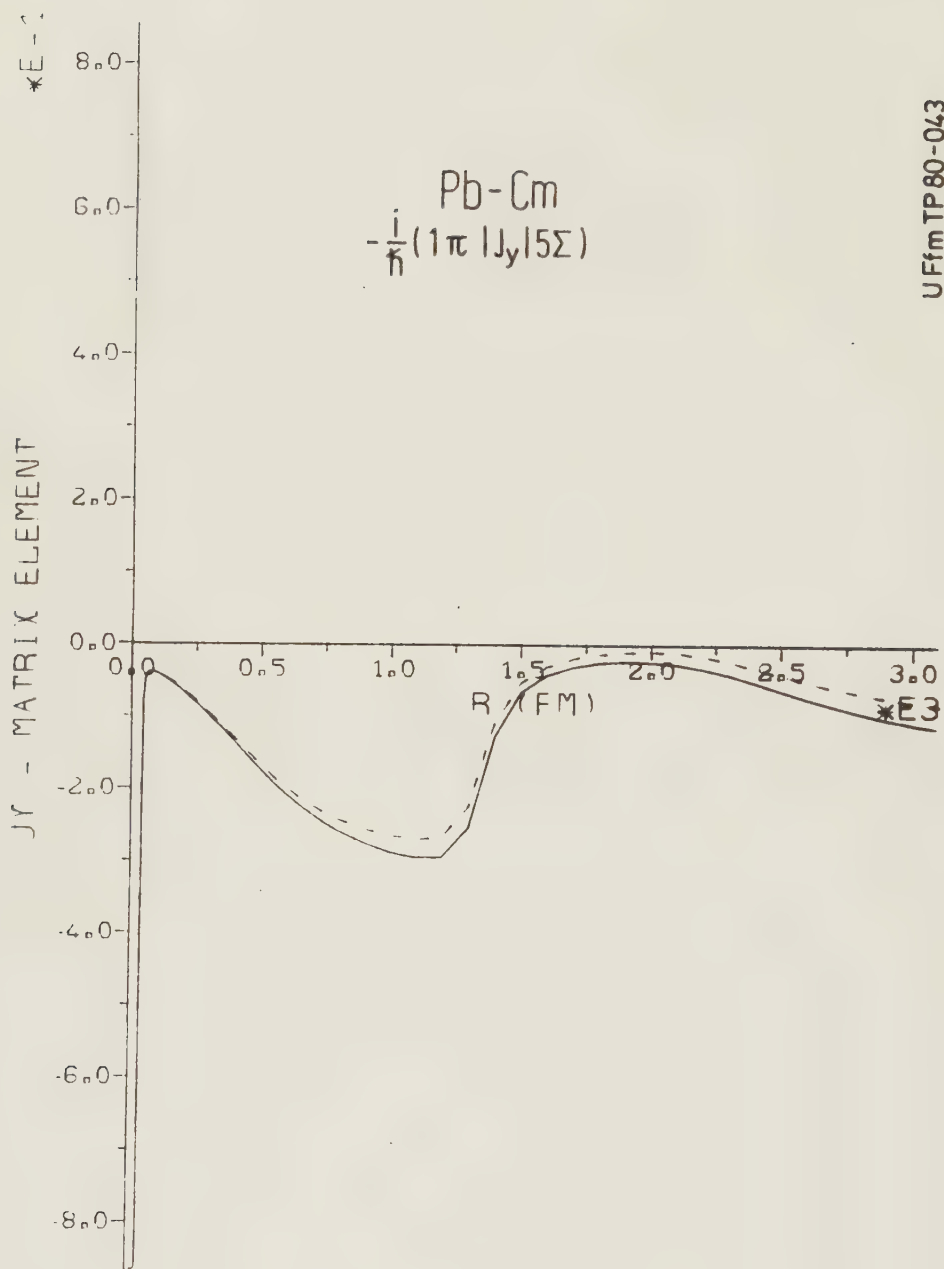


Fig. 14

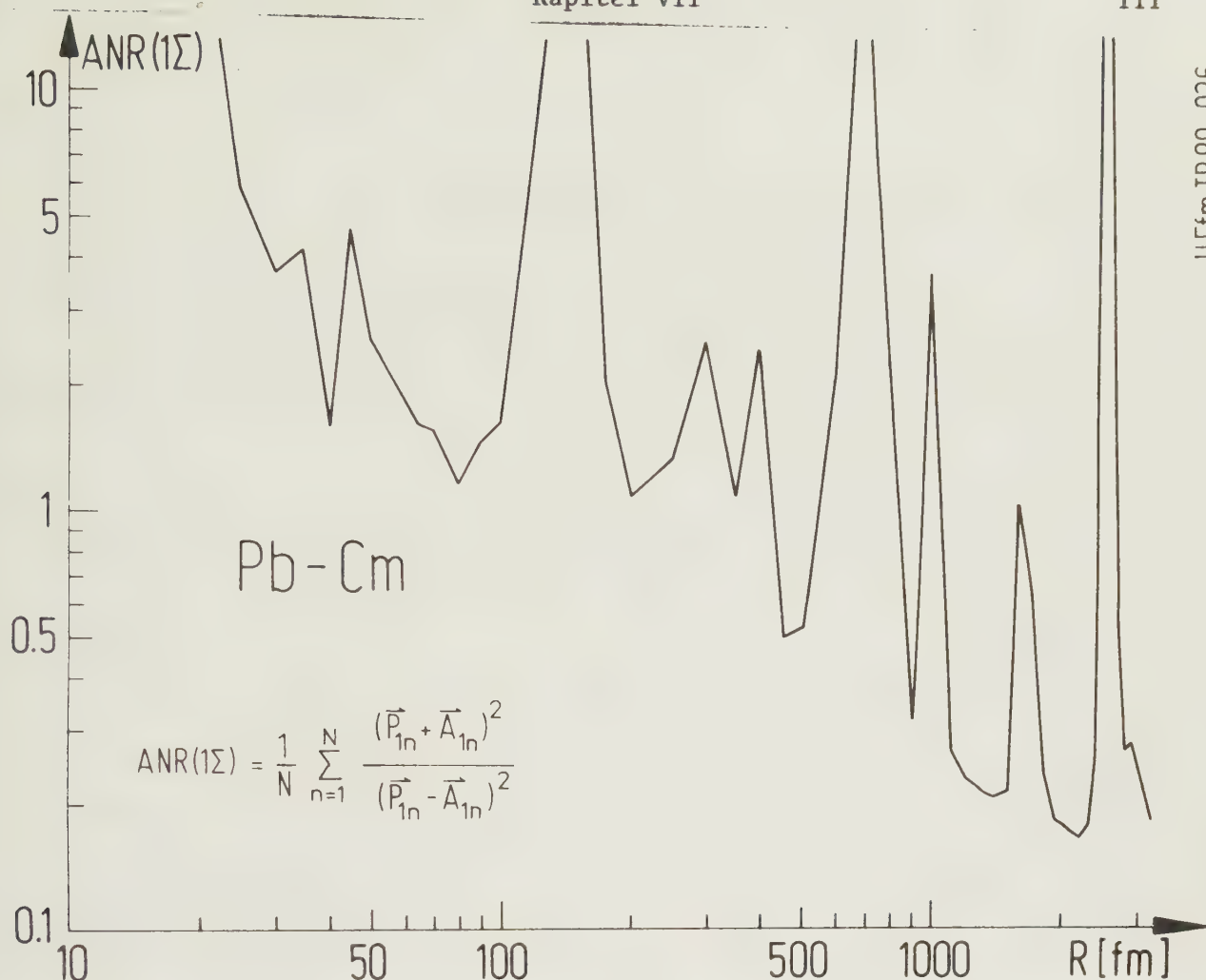


Fig. 15: Die Summe der Anregungen im 1Σ -Zustand. Die starken Maxima rühren von Niveau-Kreuzungen her, wo einzelne Matrixelemente starke Struktur aufweisen und deshalb die Anregung dominieren.

Dieses Ergebnis wird unterstützt durch das Verhalten der Summe aller Anregungen im 1Σ -Zustand (VI.2) (siehe Figur 15; hier ist $\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{(\vec{P}_{1n} + \vec{A}_{1n})^2}{(\vec{P}_{1n} - \vec{A}_{1n})^2}$ aufgetragen, um spuriose Peaks von Nulldurchgängen von $\vec{P}_{1n}$ zu unterdrücken). Diese Größe ist für $R > 400$ fm fast überall kleiner als 1 (bis auf Stellen, wo Kreuzungen von Zuständen mit entsprechenden Peaks in einzelnen Matrixelementen auftreten), erreicht jedoch auch bei 3000 fm nur Werte um 0.2 (statt 0).

VII.2 Die K-Loch-Amplitude in Blei-Curium-Stößen

Mit den so berechneten korrigierten Kopplungsmatrixelementen wurde nun eine Testrechnung durchgeführt, bei der

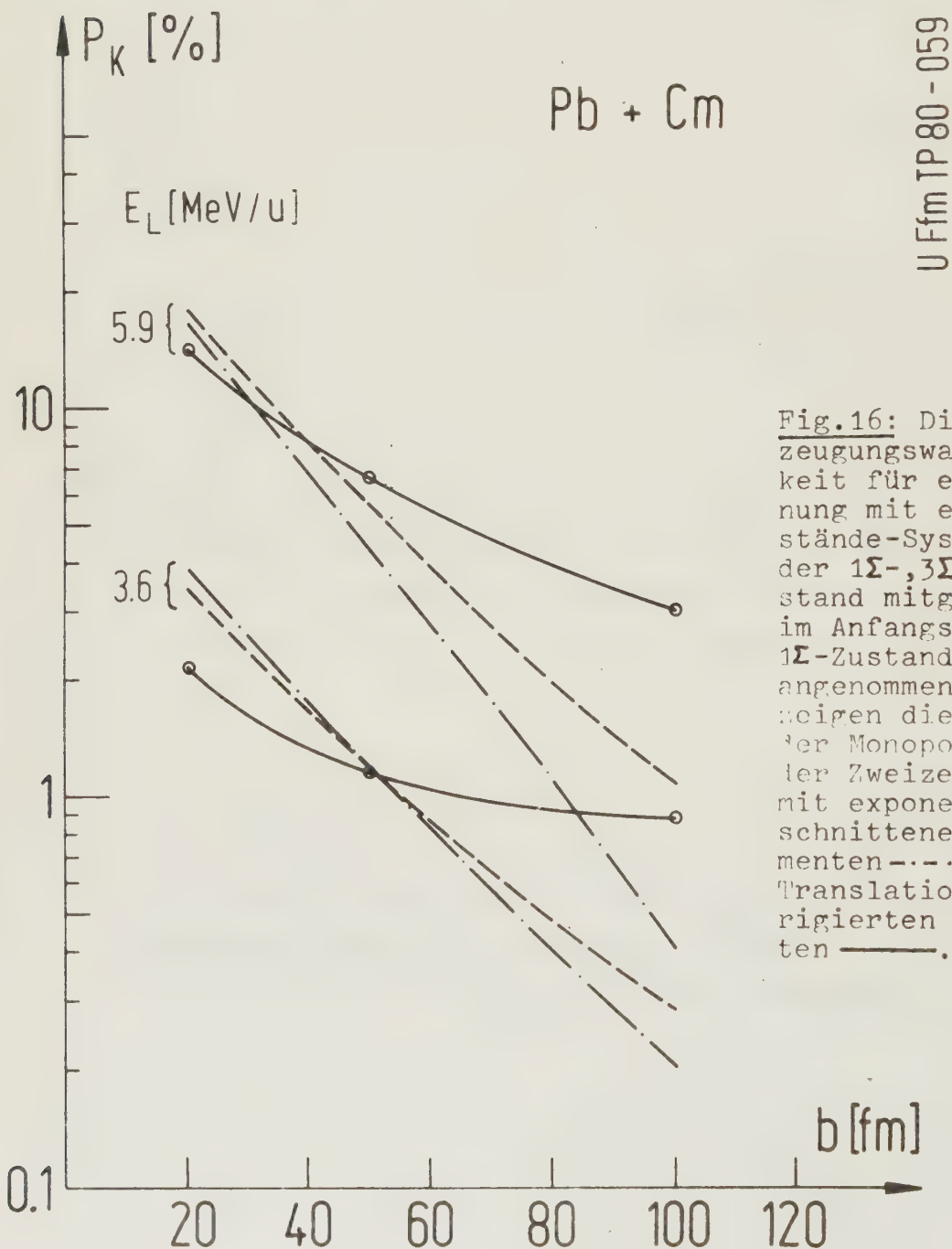


Fig.16: Die K-Loch-Erzeugungswahrscheinlichkeit für eine Testrechnung mit einem 3-Zustände-System. Es wurde der 1Σ -, 3Σ - und 4Σ -Zustand mitgenommen und im Anfangskanal nur der 1Σ -Zustand als besetzt angenommen. Die Kurven zeigen die Ergebnisse der Monopolnäherung ----, der Zweizentrenrechnung mit exponentiell abgeschnittenen Matrixelementen -.-.- und mit für Translationseffekte korrigierten Matrixelementen —.

die gekoppelten Kanalgleichungen für die Besetzungsamplituden eines 3-Zustände-Systems (bestehend aus den 1Σ , 3Σ , 4Σ -Zuständen) für zwei Einschußenergien (3.6 MeV/N und 5.9 MeV/N im Labor) und drei Stoßparameter (20 fm, 50 fm, 100 fm) gelöst wurden. Dabei wurde die Rotationskopplung zunächst vernachlässigt.^{*)} Die entsprechenden Rechnungen für Monopolwellenfunktionen und für Zweizentrenwellenfunktionen, wobei die unkorrigierten, künstlich exponentiell abgeschnittenen d/dR -Matrixelemente benutzt worden waren, lagen bereits vor [19] und konnten direkt verglichen werden. Das Ergebnis der Rechnung ist in Figur 16 aufgetragen.

Wie die Abbildung zeigt, unterscheiden sich die verschiedenen $P(b)$ -Kurven ganz gewaltig. Bei 3.6 MeV/N Einschußenergie und $b=100$ fm liegen die Ergebnisse von J. Kirsch und von mir fast eine Größenordnung auseinander. Andererseits schwanken die $P(b)$ -Werte für diese Parameter auch dann um etwa denselben Betrag, wenn man bei der Rechnung von Kirsch den Abschneidepunkt (d. h. den Wert von R , wo die exponentielle Dämpfung der Matrixelemente ansetzt) variiert [64]. Der Grund dafür ist leicht einzusehen, wenn man sich Figur 17 ansieht. Dort ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des 1Σ -Zustandes als Funktion des Zweizentrenabstandes R aufgetragen. Man sieht, daß $|a_{1\Sigma}(R)|^2$ oszilliert mit einer Amplitude, die so groß ist, daß die minimale und maximale Ionisationswahrscheinlichkeit $1 - |a_{1\Sigma}(R)|^2$ um mehr als eine Größenordnung differieren. Demnach ist es reine Willkür, $1 - |a_{1\Sigma}(3100\text{fm})|^2$ als die K-Loch-Wahrscheinlichkeit im Unendlichen, $P(b)$, zu definieren. Wählt man stattdessen z. B. $R=3500$ fm, so mag das entsprechende $P(b)$ um eine Größenordnung verschieden sein.

Bei den Rechnungen von Kirsch dagegen ist $|a_{1\Sigma}(R)|^2$ bei $R=3000$ fm bereits einigermaßen konstant; allerdings hängt hier der asymptotische Wert natürlich stark davon ab, ob man bei einem Maximum oder Minimum von

^{*)} Für diese Rechnung hat mir J. Kirsch freundlicherweise sein Programm zur Verfügung gestellt.

$|a_{1\Sigma}(R)|^2$ beginnt, die Kopplungsmatrixelemente abzuschneiden. Insofern haben beide Resultate dieselbe Ursache, nämlich die noch stark oszillierende Besetzungswahrscheinlichkeit $|a_{1\Sigma}(R)|^2$.

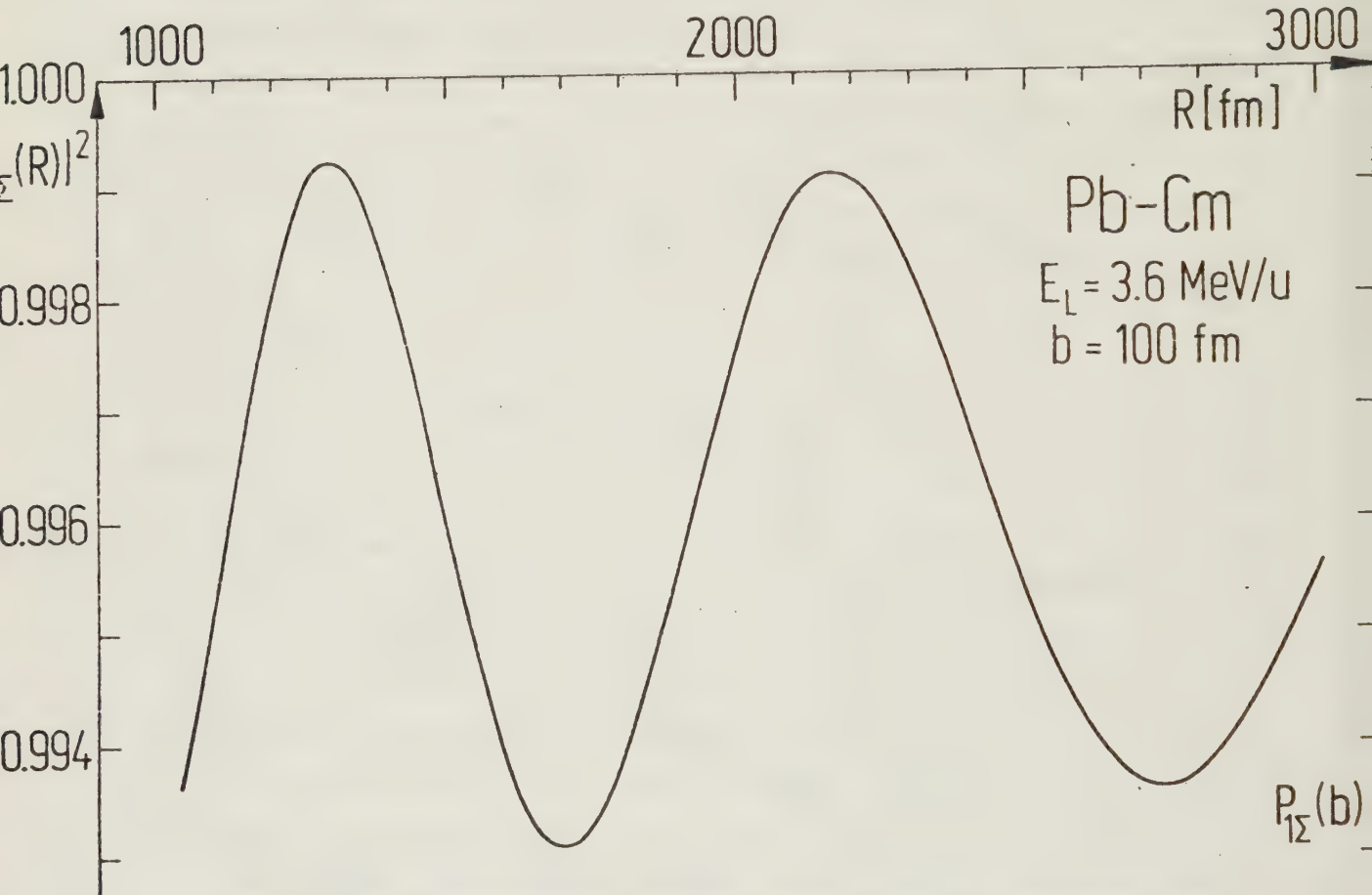


Fig. 17: Die Besetzungswahrscheinlichkeit des 1Σ -Zustandes als Funktion des Kernabstandes im auslaufenden Kanal für dieselbe Testrechnung wie in Figur 16.

Was also sind die richtigen Werte für $P(b)$? Ich möchte zeigen, daß es für Systeme aus wenigen Zuständen keine vernünftige Möglichkeit gibt, durch Rechnungen, die nur bis $R=3100$ fm gehen, $P(b)$ zu berechnen. Dies wird im nächsten Abschnitt VII.3 vorgeführt. Somit bleibt scheinbar als einzige Alternative, die Rechnungen bis zu viel größeren Kernabständen ($R > 10000$ fm) auszuweiten. Angesichts des enormen Aufwands an Rechenzeit,

ler dazu notwendig wäre, (Bestimmung der Zweizentrenzustände in einem Bereich, wo weder eine quasiautomare noch eine automare Entwicklung schnell konvergieren; Berechnung aller Matrixelemente), muß man sich jedoch fragen, ob das sinnvoll ist.

Andererseits gibt es noch eine zweite Möglichkeit: Bereits bei den Monopolrechnungen von Soff [63] ergaben sich ähnliche Probleme der Abhängigkeit von $P(b)$ vom Abschneideverfahren. Allerdings zeigte sich, daß bei der Berücksichtigung vieler Zustände in den gekoppelten Kanalgleichungen das Ergebnis für $P(b)$ mit wachsender Zahl der Zustände immer unempfindlicher gegen das Abschneideverfahren wurde. Ob man dieses Verhalten auch bei Zweizentrenrechnungen erwarten kann oder doch dadurch ausnutzen kann, daß man an einige wenige tiefliegende Zweizentrenzustände noch eine große Anzahl höherliegender Monopolwellenfunktionen ankoppelt, scheint der Untersuchung wert und soll in Zukunft angegangen werden [64].

VII.3 Darf man die Kopplungsmatrixelemente überhaupt künstlich abschneiden?

Zunächst sei definiert, was unter künstlichem Abschneiden zu verstehen ist. Ich meine damit jedes Verfahren, das einen Parameter in die Theorie einführt, sei es der Punkt, wo man beginnt abzuschneiden, oder die Potenz R^α , durch die man die Matrixelemente ersetzt, etc. Ich behaupte, die Antwort auf die oben gestellte Frage ist: nein! Beweisen möchte ich sie anhand der besten Abschneidemethode, die wir in der Hand haben: die Translationsoperatorenmethode.

Stellen wir uns auf den Standpunkt, wir wüßten analytisch, daß weit draußen (dort, wo die Atome getrennt sind) sich die korrigierten Matrixelemente wie βR^α verhalten. α sei bekannt (nach Anhang F ist $\alpha = -3$), und β sei unbekannt. Wir versuchen nun, irgendwo im Bereich $R < 3100$ fm, wo wir die Matrixelemente berechnet haben, diese an βR^α anzufitten und mit den

solcherart für große R ergänzten Matrixelementen $P(b)$ zu berechnen, indem wir solange die gekoppelten Kanalgleichungen integrieren, bis $|a_{12}(R)|^2$ konstant wird. Meine Behauptung lautet: Dann hängt $P(b)$ von dem Wert $\tilde{R}$ ab, wo ich β durch Anfitten bestimme; die Abhängigkeit ist in der Größenordnung der Amplitude, mit der $|a_{12}(R)|^2$ bei $\tilde{R}$ oszilliert.

Wenn die Behauptung wahr ist, so folgt, daß wir nicht frei sind in der Wahl unseres Punktes $\tilde{R}$, sondern daß es einen einzigen sinnvollen Punkt gibt (der für jedes Matrixelement woanders liegen mag), wo das Anfitten zu erfolgen hat. Physikalisch ist das dann der Punkt, wo die beiden beteiligten Niveaus sich effektiv trennen, d. h. effektiv in zwei "atomare" Zustände übergehen. Der Punkt, wo das geschieht, wird wegen des exponentiellen Abfalls der Wellenfunktionen sicher durch die Physik einigermaßen scharf bestimmt und kann nicht von uns nach Gutdünken gewählt werden.

Nun zum Beweis der Behauptung. Betrachten wir der Einfachheit halber ein Zweizustandssystem ohne Rotationskopplung. Dann lauten die gekoppelten Kanalgleichungen:

$$\begin{aligned}\dot{a}_1(t) &= -\dot{R} (\tilde{\mathcal{D}}_R)_{12} a_2(t) e^{-i\varphi_{12}(t)} \\ \dot{a}_2(t) &= -\dot{R} (\tilde{\mathcal{D}}_R)_{21} a_1(t) e^{-i\varphi_{21}(t)}\end{aligned}\quad (\text{VII.3.1})$$

wobei $(\tilde{\mathcal{D}}_R)_{12} = -(\tilde{\mathcal{D}}_R)_{21}$ die korrigierte Radialkopplung sei. Für die Phasen $\varphi_{12}(t) = -\varphi_{21}(t) = \int_{t_0}^t (\epsilon_1 - \epsilon_2) dt$ nehmen wir an

$$\varphi_{12}(t) = \varphi_{12}(t_0) + \omega_{12}(t - t_0) \quad (t \rightarrow \infty) \quad (\text{VII.3.2})$$

d. h. t_0 sei ein so spät gewählter Zeitpunkt, daß für $t > t_0$ die Übergangsfrequenz ω_{12} nicht mehr von t abhängt.

Mit neuen Amplituden $b_i(t) = a_i(t) e^{i\int_{t_0}^t \epsilon_i dt'}$ und $\tau = t - t_0$ lautet dann (VII.3.1)

$$\frac{d}{d\tau} b_1(\tau) = -\frac{dR}{d\tau} (\tilde{\mathcal{D}}_R)_{12} b_2(\tau) e^{-i\omega_{12}\tau}$$

(VII.3.3)

$$\frac{d}{d\tau} b_2(\tau) = +\frac{dR}{d\tau} (\tilde{\mathcal{D}}_R)_{12} b_1(\tau) e^{i\omega_{12}\tau}$$

Setzen wir $\frac{dR}{d\tau} \equiv f(R)$; $(\tilde{\partial}_R)_{12} \equiv g(R)$; $h(R) = f(R)g(R)$, so erhalten wir

$$\begin{aligned}\dot{b}_1(\tau) &= -h(R) \cdot b_2(\tau) e^{-i\omega_{12}\tau} \\ \dot{b}_2(\tau) &= h(R) \cdot b_1(\tau) e^{i\omega_{12}\tau}\end{aligned}\quad (\text{VII.3.4})$$

und durch Differenzieren der ersten Gleichung und Einsetzen der zweiten

$$\ddot{b}_1 - \left[f(R) \frac{d}{dR} \ln h(R) - i\omega_{12} \right] \dot{b}_1 + h^2(R) b_1 = 0 \quad (\text{VII.3.5})$$

Benutzen wir [65]

$$f(R) \equiv \dot{R} = \frac{V_\infty}{R} \sqrt{(R-R_0)(R+R_0-2a)} \approx V_\infty \left(1 - \frac{a}{R}\right) \quad (\text{VII.3.6})$$

mit $a = \frac{2\alpha^2 e^2}{2E_{\text{ch}}}$ sowie nach Anhang F

$$g(R) = \beta R^{-3} \quad (\text{VII.3.7})$$

so können wir den letzten Term in (VII.3.5) vernachlässigen und die Differentialgleichung integrieren. Dazu ersetzen wir zunächst $R(\tau)$ durch die Zeit τ :

$$f(R) \frac{d}{dR} \ln h(R) \equiv \gamma(\tau) \quad (\text{VII.3.8})$$

und erhalten

$$b_1(\tau) = b_1(0) + \dot{b}_1(0) \int_0^\tau \exp\left(\int_0^{\tau'} \gamma(\sigma) d\sigma - i\omega_{12}\tau'\right) d\tau' \quad (\text{VII.3.9})$$

Mit den Definitionen von $f(R)$, $g(R)$ und $h(R)$ überlegt man sich leicht, daß das Integral bei $\dot{b}_1(0)$ für $\tau \rightarrow \infty$ existiert und nicht von β abhängt.

Nehmen wir nun an, bis zum Zeitpunkt $\tau = 0$ seien die

Kopplungsmatrixelemente $g(R)=A$ konstant, um dann für $\tau > 0$ mit R^{-3} abzufallen. Dann erfüllt $b_A(\tau=0)=b_A(t=t_0)$ näherungsweise eine Oszillator-differentialgleichung, d. h. $b_A(t=t_0)$ oszilliert als Funktion von t . Da $f(R) \sim (1-a/R)$ (siehe (VII.3.6)), ist $f'(R) \sim 1/R^2$ viel kleiner als $f(R)$. Deshalb können wir in

$$\ddot{b}_1(t_0) - (f'(R) - i\omega_{12}) \dot{b}_1(t_0) + A^2 f^2(R) b_1(t_0) = 0 \quad (\text{VII.3.10})$$

den Term $\sim f'$ vernachlässigen und erhalten

$$b_1(t_0) \sim \exp \left(-i \left\{ \frac{\omega_{12}}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_{12}^2}{4} + A^2 f^2(R)} \right\} \right) \quad (\text{VII.3.11})$$

Demnach sind die Anfangswerte in (VII.3.9), $b_A(\tau=0)$ und $\dot{b}_A(\tau=0)$, oszillierende Funktionen von der Wahl des Punktes $\tau=t-t_0=0$, und entsprechend variiert die asymptotische Lösung von (VII.3.9), $b_A(\tau=\infty)$ und somit auch $P_A(b)=1-|b_A(\infty)|^2$ mit der Wahl des "Abschneidepunktes" $t=t_0$ ($\hat{=} R=\tilde{R}$). (Insbesondere besteht natürlich keine Notwendigkeit dafür, daß sich $|b_A(\infty)|$ auf den Mittelwert der Oszillation von $|b_A(t=t_0)|$ einpegelt.)

Dies beweist die Behauptung, daß das Ergebnis $P(b)$ von der Wahl des Abschneidepunktes i. a. stark abhängt, und daß wir deshalb diesen Abschneidepunkt nicht willkürlich wählen dürfen.

Dieselbe Rechnung läßt sich übrigens durchführen, wenn man statt eines diskreten angeregten Zustandes $|2\rangle$ annimmt, daß $|2\rangle$ aus einem schmalen Kontinuumsstreifen mit Energien $E_A < \hbar\omega < E_2$ ($\Delta E = E_2 - E_A$ klein) besteht. Dann werden Umkopplungen zwischen den in $|2\rangle$ enthaltenen Kontinuumszuständen für die Locherzeugung in $|1\rangle$ unwesentlich, und $|2\rangle$ wirkt in der Ankopplung an den Ausgangszustand $|1\rangle$ genauso wie ein einzelner diskreter Zustand. Entsprechend ergeben sich auch ganz genau dieselben Abhängigkeiten der Lochwahrscheinlichkeiten in $|1\rangle$ vom Punkt, wo man die Kopplungsmatrixelemente abschneidet.

Aus diesen beiden Ergebnissen sehen wir, daß die einzige Hoffnung für ein Herausmitteln dieser Abhängigkeiten darin besteht, daß $|1\rangle$ an viele höhere Zustände $|E_{f_{in}}\rangle$ mit stark unterschiedlichen Energien $E_{f_{in}}$ und stark

unterschiedlichen Kopplungsmatrixelementen $\langle E_{f_m} | \tilde{a}_R | l \rangle$ ankoppelt. Diesen Fall kann man jedoch leider nicht mehr analytisch durchrechnen.

VIII. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Problem der Streuung zweier schwerer Ionen bzw. Atome und der dabei auftretenden Anregungen innerhalb der Elektronenhülle noch einmal von Grund auf formuliert. Ausgehend von einer umfassenden quantenmechanischen Beschreibung des Gesamtsystems, wurde durch eine Reihe von Näherungen ein Satz von gekoppelten Kanalgleichungen für die Besetzungsamplituden der Elektronenzustände abgeleitet. Diese gekoppelten Kanalgleichungen sind von sehr ähnlicher Struktur wie die aus der PSS-Theorie abgeleiteten. Die hier präsentierte Theorie geht jedoch über die PSS-Theorie hinaus, weil sie meines Wissens erstmalig eine relativistische Beschreibung der Elektronen durch Lösungen der Zweizentrendiracgleichung einschließt und außerdem als elektronische Basis Zustände mit korrekter Asymptotik benutzt, die für große Kernabstände den Translationseffekt der Elektronen einschließen. Dieser Translationseffekt äußert sich durch das Auftreten zusätzlicher Kopplungen in den gekoppelten Kanalgleichungen, die die Kopplungen aus der PSS-Theorie asymptotisch korrigieren.

Besonderer Wert wurde gelegt auf die saubere Formulierung aller Näherungen und eine zuverlässige Abschätzung ihrer Güte, angefangen von der nichtrelativistischen Näherung für die Kernbewegung, die alleine das Abtrennen der Dynamik der Elektronenhülle vom Gesamtsystem ermöglicht, über die Entwicklung des Translationsoperators nach Potenzen von m/μ , die halbklassische Näherung der Relativbewegung der Kerne bis zur Behandlung des Vielelektronenproblems als Überlagerung aus der Dynamik vieler einzelner Elektronen.

Wenngleich die so formulierte Theorie für gebundene Elektronen eine ganz klare Vorschrift liefert, wie die gekoppelten Kanalgleichungen der PSS-Theorie zu ergänzen sind, wenn man viele relativistische Elektronen hat und deren Translation mit den auseinanderlaufenden Kernen berücksichtigt, so treten doch Probleme auf, sobald Anregungen ins Kontinuum (δ -Elektronen, Elektron-Positron-Paarerzeugung) mitgenommen werden.

Hier wurde die Frage untersucht, inwieweit das Konzept der Translationsoperatoren für Kontinuumslektronen überhaupt Sinn macht. Die grundlegende Schwierigkeit, daß es bisher keine Kontinuumslösungen der Zweizentrendiracgleichung gibt, wurde umgangen durch Formulieren einer eigenen Vorschrift, wie Kontinuumslektronen in einer speziellen Basis von Monopolwellen zu beschreiben sind. Diese Basis wurde so gewählt, daß Translationseffekte im Kontinuum gar nicht erst zum Tragen kommen, weil die Basis asymptotisch in eine atomare übergeht. Auf der anderen Seite enthält sie noch alle Informationen über die Winkelverteilung der Elektronen. Probleme der Existenz und asymptotischen Konvergenz aller Kopplungsmatrixelemente konnten bereinigt werden durch die Benutzung von Wellenpaketen, die asymptotisch den Wechselwirkungsbereich der beiden Kerne verlassen. Die auftretenden Zusatzkopplungen auf Grund der Nichtorthogonalität des Kontinuums auf den gebundenen Zweizentrenzuständen wurden auf ihre Handhabbarkeit untersucht. Auf diese Weise gelang uns eine Formulierung der Theorie, die auch Anregungen ins Kontinuum zuläßt und dabei so wenig nähernde Annahmen macht, daß es erstmalig möglich sein sollte, auch Winkelverteilungen von Elektronen (Positronen) im Kontinuum zu berechnen. Diese Möglichkeit mag jedoch in ihrer praktischen Realisierung noch auf Probleme der Komplexität treffen; über den rechen-technischen Aufwand, der zur Verwirklichung dieses Programms nötig sein wird, kann ich dem Leser dieser Arbeit noch keine Rechenschaft ablegen. (Es wurde zumindest an einer Beispielrechnung gezeigt, daß die Konstruktion der Wellenpakete keine großen Probleme aufwirft. Numerisch etwas aufwendiger werden allerdings die Matrixelemente sein.)

In zwei abschließenden Kapiteln wurde der praktische Einfluß der Translationsmatrixelemente am Beispiel von Blei-Curium-Stößen untersucht. Nach der Begründung einer geeigneten Wahl der switching function wurden für dieses System die Translationsmatrixelemente numerisch berechnet und ihr Einfluß auf die Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen anhand einer Testrechnung geprüft. Dabei ergab sich als wichtiges Resultat, daß die Konvergenz dieser gekoppelten Kanalgleichungen doch wesentlich schlechter ist, als früher immer angenommen wurde.

Unsere Rechnung entzieht den bisherigen Methoden, die Kopplungsmatrixelemente bei 1500 bis 3000 fm künstlich abzuschneiden, den Boden und zeigt, daß solcherart gewonnene Resultate bei Berücksichtigung von nur wenigen Zuständen über große Stoßparameterbereiche rein willkürlich sind und keine physikalische Aussagekraft haben müssen. Als praktisch realisierbarer Ausweg bietet sich z. Zt. alleine die Mitnahme vieler Zustände an, in der Hoffnung, daß sich dann die durch das künstliche Abschneiden entstehenden Oszillationen wegmitteln. Ob sich dieser Ausweg in die Tat umsetzen läßt und ob die ausgesprochene Hoffnung berechtigt ist, steht noch offen.

IX. AnhangA. Der Hamiltonoperator (II.1.4)

Wir schreiben (II.4) in der Form

$$H_0 = M_A c^2 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{1/2}{n} (M_A^2 c^2)^{-n} (P_A^0)^{2n} + M_B c^2 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{1/2}{n} (M_B^2 c^2)^{-n} (P_B^0)^{2n} \\ + m_0 c^2 \sum_{i=1}^{Z'} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{1/2}{n} (m_0^2 c^2)^{-n} (p_i^0)^{2n} \quad (A.1)$$

und betrachten die Impulse als Differentialoperatoren, z. B. $\underline{P}_A^0 = -i\hbar \nabla_A^0$.

Dann ist

$$(P_A^0)^{2n} = \left(\frac{M_A}{M_T} P_{CN}^0 - P - \frac{M_A}{M_N} \sum_{j=1}^{Z'} p_j \right)^{2n} \\ (P_B^0)^{2n} = \left(\frac{M_B}{M_T} P_{CN}^0 + P - \frac{M_B}{M_N} \sum_{j=1}^{Z'} p_j \right)^{2n} \quad (A.2)$$

$$(p_i^0)^{2n} = \left(\frac{m_0}{M_T} P_{CN}^0 + \sum_{j=1}^{Z'} \delta_{ij} p_j \right)^{2n}$$

Setzen wir $P_{CN}^0 = 0$ und schreiben in (A.1) die $(n=0)$ - und $(n=1)$ -Terme aus, so ergibt sich

$$H_0 = (M_A + M_B + Z' m_0) c^2 + \frac{P^2}{2\mu} + \sum_{j=1}^{Z'} \frac{p_j^2}{2m_0} + \frac{\left(\sum_{j=1}^{Z'} p_j \right)^2}{2M_N} + \\ + \sum_{n=2}^{\infty} \binom{1/2}{n} \sum_{m=0}^n \left\{ M_A c^2 \left[\frac{(\sum p_j)^2}{M_N^2 c^2} + 2 \frac{P \cdot (\sum p_j)}{M_N M_A c^2} \right]^{n-m} \left(\frac{P^2}{M_A^2 c^2} \right)^m + \right. \\ \left. + M_B c^2 \left[\frac{(\sum p_j)^2}{M_N^2 c^2} - 2 \frac{P \cdot (\sum p_j)}{M_N M_B c^2} \right]^{n-m} \left(\frac{P^2}{M_B^2 c^2} \right)^m \right\} + \\ + \sum_{i=1}^{Z'} \sum_{n=2}^{\infty} \binom{1/2}{n} m_0 c^2 \left(\frac{p_i^2}{m_0^2 c^2} \right)^n \quad (A.3)$$

Da $\frac{P^2}{M_A^2 c^2}, \frac{P^2}{M_B^2 c^2} \ll 1$ (nichtrelativistische Kernbewegung), brechen wir die

Summe über m bei $m=1$ ab. Es gilt

$$2' m_0 c^2 + \frac{1}{2m_0} \sum_{j=1}^{2'} p_j^2 + m_0 c^2 \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)_n \sum_{i=1}^{2'} \left(\frac{p_i^2}{m_0^2 c^2}\right)^n = \sum_{i=1}^{2'} \sqrt{m_0^2 c^4 + p_i^2 c^2} \quad (\text{A.4})$$

(A.3) geht damit über in

$$H_0 = M_N c^2 + \frac{P^2}{2\mu} + \sum_{i=1}^{2'} \sqrt{m_0^2 c^4 + p_i^2 c^2} + \frac{m_0}{M_N} \frac{\left(\sum_{j=1}^{\infty} p_j\right)^2}{2m_0} + H_{\text{corr.}} \quad (\text{A.5})$$

$$H_{\text{corr.}} = \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)_n \left\{ M_A c^2 \left[\frac{(\sum p_j)^2}{M_N^2 c^2} + \frac{2P \cdot (\sum p_j)}{M_N M_A c^2} \right]^n + M_B c^2 \left[\frac{(\sum p_j)^2}{M_N^2 c^2} - \frac{2P \cdot (\sum p_j)}{M_N M_B c^2} \right]^n \right. \\ \left. + \frac{P^2}{2M_A} 2^n [\textcircled{1}]^{n-1} + \frac{P^2}{2M_B} 2^n [\textcircled{2}]^{n-1} + \dots \right\} = \quad (\text{A.6})$$

$$= \left(\frac{1}{2}\right)_2 \left\{ \frac{(\sum p_j)^4}{M_N^3 c^2} + 4 \frac{P \cdot \sum p_j^2}{M_N^2 \mu c^2} + 4 \frac{P^2 (\sum p_j)^2}{2\mu M_N^2 c^2} + 2 \frac{P^2 P \cdot \sum p_j}{M_A^2 M_N c^2} - 2 \frac{P^2 P \cdot \sum p_j}{M_B^2 M_N c^2} \right\} + \dots \quad (\text{A.7})$$

Man sieht leicht, daß dies im Vergleich zu den in (A.5) ausgeschriebenen Termen sehr kleine Korrekturen sind:

$$\frac{(\sum p_i)^4}{M_N^3 c^2} = 2 \frac{m_0^3}{M_N^3} \frac{(\sum p_j)^2}{m_0^2 c^2} \frac{(\sum p_j)^2}{2m_0} \sim \left(\frac{m_0}{M_N}\right)^2 \left(\frac{m_0}{M_N} \frac{(\sum p_j)^2}{2m_0}\right) \quad \left(\text{da } \frac{(\sum p_j)^2}{m_0^2 c^2} \sim 1\right)$$

$$\frac{(P \cdot \sum p_j)^2}{M_N^2 \mu c^2} \sim \frac{P^2/2\mu}{M_N c^2} \left(\frac{m_0}{M_N} \frac{(\sum p_j)^2}{2m_0}\right)$$

$$\frac{P^2 (\sum p_j)^2}{2M_N^2 \mu c^2} \sim \frac{P^2/2\mu}{M_N c^2} \left(\frac{m_0}{M_N} \frac{(\sum p_j)^2}{2m_0}\right)$$

sowie

$$\frac{P^2 P \cdot \sum p_j}{M_N c^2} \left(\frac{1}{M_A^2} - \frac{1}{M_B^2}\right) = 2 \frac{P^2/2\mu}{M_N c^2} (P \cdot \sum p_j) \frac{(M_A + M_B)(M_B - M_A) M_A \cdot M_B}{(M_A + M_B) M_A^2 M_B^2} =$$

$$= 2 \frac{P^2/2\mu}{M_N c^2} (P \cdot \sum p_j) \frac{M_B - M_A}{M_A \cdot M_B} \sim \lambda \frac{P^2/2\mu}{M_N c^2} \frac{P}{\mu c} \cdot \frac{\sum p_j}{m_0 c} m_0 c^2$$

was von der Ordnung $(V/c)^3 m c^2$ ist.

Deshalb vernachlässigen wir H_{corr} und erhalten (II.4.1).

B. Der transformierte Hamiltonoperator $H'(\underline{r}, \underline{R})$

Wir bemerken zunächst, daß $\hat{H}' = (\hat{T}^+ \hat{T})^{\frac{1}{2}} \hat{T} \hat{H} \hat{T} (\hat{T}^+ \hat{T})^{-\frac{1}{2}}$ hermitesch sein muß, denn wegen $(\hat{T}^+ \hat{T})^{\frac{1}{2}} \hat{T}^{-1} = [\hat{T} (\hat{T}^+ \hat{T})^{-\frac{1}{2}}]^+$ (man multipliziere beide Seiten von rechts mit $\hat{T}$) hat $\hat{H}'$ die Form $\hat{H}' = \hat{U}^+ \hat{H} \hat{U}$, die explizit hermitesch ist. $\hat{U}$ ist sogar unitär wegen $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$.

Um $\hat{H}'$ zu berechnen, benötigen wir den zu $\hat{T}$ adjungierten Operator $\hat{T}^+$ und den inversen Operator $\hat{T}^{-1}$. $\hat{T}^+$ erhalten wir aus (II.2.13) durch partielle Integration. Da $\underline{X} = \sum_{\mu} \underline{x}_{\mu}$ ein kleiner Vektor ist, können wir die Reihe nach dem zweiten Glied abbrechen:

$$\hat{T}^+(\underline{X}) = 1 - i \frac{1}{\hbar} \hat{P} \cdot \underline{X} + \dots \quad (\text{B.1})$$

$\hat{T}^{-1}(\underline{X})$ versetzt $f(\underline{R} + \underline{X})$ zurück an die Stelle $\underline{R}$:

$$\hat{T}^{-1}(\underline{X}) = \hat{T}(-\underline{X}) = 1 - i \frac{1}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{P} + \dots \quad (\text{B.2})$$

Mit Hilfe von (B.1) und (II.3.12/13) berechnen wir $\hat{T}^+(\underline{X}) \hat{T}(\underline{X})$:

$$\begin{aligned} \hat{T}^+(\underline{X}) \hat{T}(\underline{X}) &\cong (1 - i \frac{1}{\hbar} \hat{P} \cdot \underline{X}) (1 + i \frac{1}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{P}) \cong 1 - i \frac{1}{\hbar} [\hat{P}, \underline{X}] \cong \\ &\cong 1 + \frac{3}{8} \frac{\hbar}{\mu} \sum_{i=1}^3 [f(\underline{r}_i, \underline{R}) + \lambda]^2 \cong 1 + \frac{3}{8} \frac{\hbar}{\mu} g(\underline{r}, \underline{R}) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

wobei wir $g(\underline{r}, \underline{R}) = \sum [f(\underline{r}_i, \underline{R}) + \lambda]^2$ definiert haben. Im Ausdruck für $\hat{H}'$ können wir nun $(\hat{T}^+ \hat{T})^{-\frac{1}{2}}$ nach links durchziehen, wenn wir Terme $\sim \frac{\hbar}{\mu}$ grad f vernachlässigen, und erhalten deshalb

$$\hat{H}' = (\hat{T}^+ \hat{T})^{\frac{1}{2}} \hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{T} (\hat{T}^+ \hat{T})^{-\frac{1}{2}} \cong \hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{T} = \hat{H} + \hat{T}^{-1} [\hat{H}, \hat{T}] \quad (\text{B.4})$$

Wir berechnen nun die einzelnen Beiträge zu $\hat{H}'$ in $O(m/\mu)$:

(i) Der Operator $\frac{\hat{p}^2}{2\mu}$ geht durch die Transformation in $O(m/\mu)$ über in

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}}\right) \hat{\underline{P}}^2 \left(1 + \frac{i}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}}\right) &\approx \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\underline{P}}^2 + \frac{i}{\hbar} \hat{\underline{P}}^2 \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}} - \frac{i}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}} \hat{\underline{P}}^2\right) = \\ &= \frac{\hat{\underline{P}}^2}{2\mu} + \frac{1}{2\mu} \frac{i}{\hbar} [\hat{\underline{P}}^2, \underline{X}] \cdot \hat{\underline{P}} \end{aligned} \quad (B.5)$$

Unter Vernachlässigung von Termen $\sim \frac{m}{\mu} \nabla f$ verschwindet der Kommutator in (B.5), und wir erhalten

$$\frac{\hat{\underline{P}}^2}{2\mu} \approx \frac{\underline{P}^2}{2\mu} \quad (B.6)$$

(ii) Als zweites behandeln wir den kinetischen Anteil von $\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}(\underline{r}, \underline{R})$:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}}\right) \left(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}\right)_{kin} \left(1 + \frac{i}{\hbar} \underline{X} \cdot \hat{\underline{P}}\right) &\approx \left(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}\right)_{kin} + \\ &+ \frac{i}{\hbar} [(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el})_{kin}, \underline{X}] \cdot \hat{\underline{P}} \equiv \left(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}\right)_{kin} + \frac{1}{\mu} \underline{\hat{A}} \cdot \hat{\underline{P}} \end{aligned} \quad (B.7)$$

$$\text{mit } \underline{\hat{A}} = \mu \frac{i}{\hbar} [(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el})_{kin}, \underline{X}] = \mu \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el}, \underline{X}] \quad (B.8)$$

Der Term $\frac{1}{\mu} \underline{\hat{A}} \cdot \hat{\underline{P}}$ ist eine kleine, aber asymptotisch wichtige Korrektur zur kinetischen Energie $\frac{\hat{\underline{P}}^2}{2\mu}$ der Relativbewegung der Kerne. Er ist hermitesch bis auf Terme, die um einen Faktor $\text{grad}_{\underline{r}} f(\underline{r}, \underline{R})$ kleiner sind und deshalb vernachlässigt werden können. (Wir hätten ein explizit hermitesches Ergebnis erhalten, wenn wir nicht beim Durchziehen von $(\hat{T}^* \hat{T})^{-\frac{1}{2}}$ bereits Terme $\sim \frac{m}{\mu} \text{grad } f$ vernachlässigt hätten.) Um die Hermitizität explizit zu machen, können wir deshalb in $O(m/\mu)$ schreiben:

$$(\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el})_{kin} = (\hat{\mathcal{H}}_{mol}^{el})_{kin} + \frac{1}{2\mu} \{ \underline{\hat{A}}, \hat{\underline{P}} \} \quad (B.9)$$

(iii) Zum Schluß nehmen wir uns das Potential vor. Für jede Funktion $F(\underline{R})$ gilt:

$$\hat{T}^{-1}(x) V(R) \hat{T}(x) F(R) = \hat{T}(-x) V(R) F(R+x) = V(R-x) F(R) \quad (\text{B.10})$$

$$\text{also } \hat{T}^{-1}(x) V(R) \hat{T}(x) = V(R-x) \quad (\text{B.11})$$

Somit lautet der transformierte Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}'(r, R) &= \hat{H}(r, R) + \frac{1}{2\mu} \{ \hat{A}, \hat{P} \} + \Delta = \\ &= \frac{p^2}{2\mu} + V^{AB}(R) + \mathcal{H}_{\text{mol}}^{\text{el}}(r, R) + \frac{1}{2\mu} \{ \hat{A}, \hat{P} \} + \Delta \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

wobei Δ durch (II.4.6) gegeben ist. $\hat{H}'$ ist hermitesch.

C. Transformation auf rotierende Koordinaten

Wir setzen die Entwicklung (II.5.9) in (II.4.16) (ohne den letzten Term) ein:

$$\begin{aligned} \sum_n \left\{ \frac{1}{2\mu} \left[-\hbar^2 \Delta_R \delta_{mn} - i\hbar (\vec{P}_{mn} + \vec{A}_{mn}) \cdot \nabla_R - i\hbar \underline{\nabla_R} (\vec{P}_{mn} + \vec{A}_{mn}) \right] + (\hat{P})_{mn}^2 + \right. \\ \left. + (\hat{P} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{P})_{mn} \right] + (\epsilon_n + V^{AB} - E) \delta_{mn} + \Delta_{mn} \} * \\ * \frac{1}{R} \sum_{KM} C_n^{KM} F_n^K(R) \mathcal{H}_{M\Lambda_n}^K(\vartheta, \varphi) = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Dabei bedeutet $\underline{\nabla \cdot \nabla}$, daß die Divergenz $\nabla \cdot$ nicht auf ∇ wirkt. Die einzelnen Terme ergeben nach (II.5.3-6) (unterstrichene Terme heben sich weg):

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad -\hbar^2 \Delta_R \frac{1}{R} F_n^K \mathcal{H}_{M\Lambda_n}^K &= \frac{1}{R} \left\{ -\hbar^2 \partial_R^2 + \frac{\hbar^2}{R^2} (K(K+1) - \Lambda_n^2) + \right. \\ &+ \frac{2 \cot \vartheta \Lambda_n \hbar (-i\hbar \partial_\varphi)}{R^2 \sin \vartheta} - \frac{\cot^2 \vartheta \Lambda_n^2 \hbar^2}{R^2} \left. \right\} \frac{F_n^K}{R} \mathcal{H}_{M\Lambda_n}^K \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

$$\begin{aligned}
(ii) \quad & \left\{ -i\hbar (\vec{P}_{mu} + \vec{A}_{mu}) \cdot \vec{\nabla}_R - i\hbar \vec{\nabla}_R \cdot (\vec{P}_{mu} + \vec{A}_{mu}) \right\} \frac{F_n^K}{R} \mathcal{H}_{\Lambda n}^K = \\
& = \left\{ -i\hbar (P_{mu}^R + A_{mu}^R) \partial_R \frac{F_n^K}{R} - i\hbar (P_{mu}^R + A_{mu}^R) \frac{1}{R^2} \partial_R R^2 \frac{F_n^K}{R} \right\} \mathcal{H}_{\Lambda n}^K + \\
& + \left\{ -i\hbar (P_{mu}^\varphi + A_{mu}^\varphi) \frac{2}{R} \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_\varphi \mathcal{H}_{\Lambda n}^K - i\hbar (P_{mu}^\vartheta + A_{mu}^\vartheta) \frac{1}{R} * \right. \\
& \quad \left. * (\cos \vartheta + \frac{1}{\sin \vartheta} \partial_\vartheta \sin \vartheta) \mathcal{H}_{\Lambda n}^K \right\} \frac{F_n^K}{R} = \\
& = \frac{2}{R} \left\{ (P_{mu}^R + A_{mu}^R) (-i\hbar \partial_R) + \frac{\tilde{P}_{mu}^\varphi + A_{mu}^\varphi}{R \sin \vartheta} (-i\hbar \partial_\varphi) - \frac{\hbar \Lambda_n \cot \vartheta}{R^2 \sin \vartheta} \delta_{mu} (-i\hbar \partial_\varphi) \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{R} (P_{mu}^\vartheta + A_{mu}^\vartheta) (-i\hbar \partial_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \cot \vartheta) \right\} F_n^K \mathcal{H}_{\Lambda n}^K \quad (C.3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(iii) \quad & (\hat{P})_{mu}^2 = (P^R)_{mu}^2 + (\tilde{P}^\varphi)_{mu}^2 + (P^\vartheta)_{mu}^2 - \\
& - \frac{\cot \vartheta}{R} (\Lambda_n + \Lambda_m) \hbar \tilde{P}_{mu}^\varphi + \frac{\cot^2 \vartheta \Lambda_n^2 \hbar^2}{R^2} \delta_{mu} \quad (C.4)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(iv) \quad & (\hat{P} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{P})_{mu} = (P^R A^R + A^R P^R)_{mu} + \\
& + (\tilde{P}^\varphi A^\varphi + A^\varphi \tilde{P}^\varphi + P^\vartheta A^\vartheta + A^\vartheta P^\vartheta)_{mu} - \frac{\cot \vartheta}{R} (\Lambda_n + \Lambda_m) \hbar A_{mu}^\varphi \quad (C.5)
\end{aligned}$$

Damit wird aus (C.1)

$$\begin{aligned}
& \sum_{n, K, \Lambda} \left\{ \frac{1}{2\mu} (-i\hbar \partial_R \underline{1} + \underline{P}^R + \underline{A}^R)_{mu}^2 + (\epsilon_n + V^{\Lambda B} - E) \delta_{mu} + \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \delta_{mu} + \Delta_{mu} \right. \\
& + \frac{1}{2\mu} \left\{ [(\tilde{P}^\varphi)_{mu}^2 + (P^\vartheta)_{mu}^2 + (\tilde{P}^\varphi A^\varphi + A^\varphi \tilde{P}^\varphi + A^\vartheta P^\vartheta + P^\vartheta A^\vartheta)_{mu} - (A^R)_{mu}^2 - \frac{\Lambda_n^2 \hbar^2}{R^2} \delta_{mu}] \right. \\
& \quad \left. + \frac{2}{R \sin \vartheta} (\tilde{P}_{mu}^\varphi + A_{mu}^\varphi) (-i\hbar \partial_\varphi - \frac{\cos \vartheta}{2} (\Lambda_n + \Lambda_m) \hbar) + \right.
\end{aligned}$$

$$+ \frac{2}{R} (P_{mn}^{\partial} + A_{mn}^{\partial}) (-i\hbar \partial_{\partial} - i\hbar \frac{\cot \partial}{2}) \} C_n^{KM} \mp_n^K \mathcal{X}_{n\Lambda_n}^K = 0 \quad (C.6)$$

Wir wollen nun $\mathcal{X}_{n\Lambda_n}^K$ herausprojizieren; dazu multiplizieren wir von links mit $\mathcal{X}_{n'\Lambda_{n'}}^{*K'}$ und integrieren über $d\Omega$. Dabei benutzen wir

$$\langle \mathcal{X}_{n'\Lambda_{n'}}^{*K'} | \mathcal{X}_{n\Lambda_n}^K \rangle = \delta_{KK'} \delta_{nn'} \quad (\text{unabhängig von } \Lambda_n, \Lambda_{n'}) \quad (C.7)$$

Die Terme der letzten Zeile in (C.6) müssen dagegen explizit berechnet werden. Wegen einiger Vorzeichenunklarheiten in der Literatur [27-31] habe ich die Rechnung noch einmal im Detail durchgeführt; sie soll im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Uns interessiert das Matrixelement

$$\begin{aligned} \mathcal{M} = \frac{1}{\mu R^2} \langle \mathcal{X}_{n'\Lambda_{n'}}^{*K'} | (\tilde{P}_{mn}^{\varphi} + A_{mn}^{\varphi}) (-\frac{i\hbar}{\sin \partial} \partial_{\varphi} - \frac{(\Lambda_n + \Lambda_{n'})\hbar}{2} \cot \partial + \\ + (P_{mn}^{\partial} + A_{mn}^{\partial}) (-i\hbar \partial_{\partial} - i\hbar \frac{\cot \partial}{2}) | \mathcal{X}_{n\Lambda_n}^K \rangle \end{aligned} \quad (C.8)$$

Mit Hilfe von (II.5.2) zeigt man leicht [27,31]

$$P_{mn}^{\partial} = (\mp i) \tilde{P}_{mn}^{\varphi} \quad \text{für } \Lambda_{n'} = \Lambda_n \pm 1 \quad (C.9)$$

Dieselbe Phasenbeziehung gilt für die Matrixelemente $A_{mn}^{\partial}, A_{mn}^{\varphi}$ [32]:

$$A_{mn}^{\partial} = A_{mn}^{x'} = (\mp i) A_{mn}^{y'} = (\mp i) A_{mn}^{\varphi} \quad \text{für } \Lambda_{n'} = \Lambda_n \pm 1 \quad (C.10)$$

(Nach Anhang E trägt $A_{mn}^{x'}, A_{mn}^{y'}$ nur für $\Lambda_{n'} = \Lambda_n \pm 1$ bei.) Deshalb können wir (C.8) schreiben als

$$\begin{aligned} \mu R \mathcal{M} = -\delta_{\Lambda_{n'}, \Lambda_n \pm 1} \hbar (\tilde{P}_{mn}^{\varphi} + A_{mn}^{\varphi}) \langle \mathcal{X}_{n'\Lambda_{n'}}^{*K'} | \frac{i}{\sin \partial} \partial_{\varphi} \mp \partial_{\partial} + \\ + \frac{\Lambda_n + \Lambda_{n'} \pm 1 \mp 1}{2} \cot \partial | \mathcal{X}_{n\Lambda_n}^K \rangle = \\ = -\delta_{\Lambda_{n'}, \Lambda_n \pm 1} \hbar (\tilde{P}_{mn}^{\varphi} + A_{mn}^{\varphi}) \langle \mathcal{X}_{n'\Lambda_{n'}}^{*K'} | \mp \partial_{\partial} + \frac{i}{\sin \partial} \partial_{\varphi} + \Lambda_n \cot \partial | \mathcal{X}_{n\Lambda_n}^K \rangle \end{aligned} \quad (C.11)$$

Mit Hilfe von (II.5.7) folgt

$$i \partial_\varphi \mathcal{R}_{M\Lambda_n}^K = -M \mathcal{R}_{M\Lambda_n}^K \quad (\text{C.12})$$

und (C.11) läuft auf die Berechnung von

$$\mathcal{N} \equiv \left(\mp \partial_\theta - \frac{M}{\sin \theta} + \Lambda_n \cot \theta \right) d_{\Lambda_n M}^K \quad (\text{C.13})$$

hinaus. Benutzen wir die Darstellung der Drehmatrizen durch Jacobi-Polynome [33]

$$d_{\Lambda_n M}^K(\theta) = \sqrt{\frac{(K+\Lambda_n)!(K-\Lambda_n)!}{(K+M)!(K-M)!}} \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{M+\Lambda_n} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{\Lambda_n-M} P_{K-\Lambda_n}^{(\Lambda_n-M, \Lambda_n+M)}(\cos \theta) \quad (\text{C.14})$$

und kürzen $\cos \theta = x$ ab, so ergibt (C.13)

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \sqrt{\frac{(K+\Lambda_n)!(K-\Lambda_n)!}{(K+M)!(K-M)!}} \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{\Lambda_n+M} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{\Lambda_n-M} * \\ &* \left\{ \begin{array}{l} 0 + \sqrt{1-x^2} \frac{d}{dx} \\ \frac{2(x\Lambda_n-M)}{\sqrt{1-x^2}} - \sqrt{1-x^2} \frac{d}{dx} \end{array} \right\} P_{K-\Lambda_n}^{(\Lambda_n-M, \Lambda_n+M)}(x) \quad \text{für} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_m = \Lambda_n+1 \\ \Lambda_m = \Lambda_n-1 \end{array} \right\} \quad (\text{C.15}) \end{aligned}$$

Nach [34] gilt

$$\frac{d}{dx} P_{K-\Lambda_n}^{(\Lambda_n-M, \Lambda_n+M)} = \frac{K+\Lambda_n+1}{2} P_{K-(\Lambda_n+1)}^{(\Lambda_n+1-M, \Lambda_n+1+M)}(x) \quad (\text{C.16})$$

woraus wir sofort ableiten können, daß

$$\mathcal{N} = \sqrt{(K-\Lambda_n)(K+\Lambda_n+1)} d_{\Lambda_n+1, M}^K \quad \text{für} \quad \Lambda_m = \Lambda_n+1 \quad (\text{C.17})$$

Für den Fall $\Lambda_m = \Lambda_n-1$ benutzen wir [35]. Nach einfacher, aber ein wenig langwieriger Algebra ergibt sich:

$$\mathcal{N} = \sqrt{(K+\Lambda_n)(K-\Lambda_n+1)} d_{\Lambda_n-1, M}^K \quad \text{für} \quad \Lambda_m = \Lambda_n-1 \quad (\text{C.18})$$

Damit haben wir

$$\begin{aligned}
 \mu R \mathcal{M} &= -\hbar (\tilde{P}_{mu}^{\varphi} + A_{mu}^{\varphi}) \left\{ \delta_{\lambda_{mu}, \lambda_{mu}+1} \sqrt{(K-\lambda_{mu})(K+\lambda_{mu}+1)} \frac{1}{-i} \langle \mathcal{H}_{H\lambda_{mu}+1}^{K'} | \mathcal{H}_{H\lambda_{mu}+1}^K \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \delta_{\lambda_{mu}, \lambda_{mu}-1} \sqrt{(K+\lambda_{mu})(K-\lambda_{mu}+1)} (-i) \langle \mathcal{H}_{H\lambda_{mu}-1}^{K'} | \mathcal{H}_{H\lambda_{mu}-1}^K \rangle \right\} = \\
 &= \mp i \hbar (\tilde{P}_{mu}^{\varphi} + A_{mu}^{\varphi}) \delta_{\lambda_{mu}, \lambda_{mu} \pm 1} \delta_{KK'} \delta_{HH'} \sqrt{(K \mp \lambda_{mu})(K \pm \lambda_{mu} + 1)} = \\
 &= (P_{mu}^{\delta} + A_{mu}^{\delta}) \delta_{\lambda_{mu}, \lambda_{mu} \pm 1} \hbar \sqrt{(K \mp \lambda_{mu})(K \pm \lambda_{mu} + 1)} \delta_{KK'} \delta_{HH'} \quad (C.19)
 \end{aligned}$$

Mit diesem Ergebnis ist es nun leicht, aus (C.6) die Gleichung (II.5.10) abzuleiten, wobei $Q_{mu}^{K(\pm)}$ durch

$$\mathcal{M} \equiv \frac{Q_{mu}^{K(\pm)}}{2\mu} \delta_{KK'} \delta_{HH'} \quad (C.20)$$

definiert wird.

D. Gültigkeit der halbklassischen Näherung

Die WKB-Näherung ist gut, falls

$$F(R) \equiv \hbar^2 p^{-3/2} \frac{d^2}{dR^2} p^{-1/2} \ll 1 \quad (D.1)$$

gilt. In diesem Anhang sollen die Nullstellen von $F(R)-1$ untersucht werden. Dazu bemerken wir zunächst, daß der klassische Umkehrpunkt R_0 Nullstelle von

$$A(R) \equiv p^2(R) = 2\mu E - \frac{2\mu z_1 z_2 e^2}{R} - \frac{\hbar^2 K(K+1)}{R^2} \equiv \tilde{\alpha} - \frac{\beta}{R} - \frac{\gamma}{R^2} \quad (D.2)$$

ist. (D.1) läßt sich durch $A(R)=p^2(R)$ schreiben als (Strich bedeutet Differentiation nach R)

$$\frac{1}{k^2} F = \frac{5}{16} \frac{(A')^2}{A^3} - \frac{1}{4} \frac{A''}{A^2} \quad (D.3)$$

$F-1=0$ ist also gleichbedeutend mit

$$(A')^2 - \frac{4}{5} A A'' - \frac{16}{5 k^2} A^3 = 0 \quad (D.4)$$

Wir entwickeln nun A, A', A'' um den Punkt R_0 und drücken $R-R_0$ durch ξR_0 aus:

$$\xi = \frac{R-R_0}{R_0} \quad (D.5)$$

Dann haben wir

$$A(R) = A'(R_0) R_0 \xi + \frac{1}{2} A''(R_0) R_0^2 \xi^2 + \frac{1}{6} A'''(R_0) R_0^3 \xi^3 + \dots$$

$$A'(R) = A'(R_0) + A''(R_0) R_0 \xi + \dots$$

$$A''(R) = A''(R_0) + A'''(R_0) R_0 \xi + \dots \quad (D.6)$$

Setzen wir diese Entwicklung in (D.4) ein und brechen nach dem Term $\sim \xi^3$ ab, so erhalten wir mit $\eta = R_0 \xi$

$$a_3 \eta^3 + a_2 \eta^2 + a_1 \eta + a_0 = 0 \quad (D.7)$$

wobei

$$a_3 = \left[\frac{1}{k^2} (A')^3 + \frac{1}{48} A' A^{(iv)} - \frac{7}{48} A'' A''' \right]_{R=R_0}.$$

$$a_2 = \left[-\frac{3}{16} (A'')^2 - \frac{1}{16} A' A''' \right]_{R=R_0} \quad (D.8)$$

$$a_1 = - \left[\frac{3}{8} A' A'' \right]_{R=R_0}$$

$$a_0 = - \frac{5}{16} (A')^2 \Big|_{R=R_0}$$

Setzen wir in a_0 bis a_3 die aus (D.2) und den Ableitungen davon gewonnenen Werte ein, so folgt nach etwas Algebra

$$b_3 \xi^3 - b_2 \xi^2 + b_1 \xi - b_0 = 0 \quad (D.9)$$

mit

$$\begin{aligned} b_3 &= 8 \left(\frac{\gamma}{k^2} + 2 \right) \gamma^2 + \left(\frac{12\gamma}{k^2} + \frac{35}{4} \right) \beta \gamma R_0 + \left(\frac{6\gamma}{k^2} + \frac{5}{4} \right) \beta^2 R_0^2 + \frac{\beta^3 R_0^3}{k^2} \\ b_2 &= \frac{39}{4} \gamma^2 + \frac{27}{4} \beta \gamma R_0 + \frac{9}{8} \beta^2 R_0^2 \\ b_1 &= \frac{9}{4} \gamma^2 + \frac{15}{4} \beta \gamma R_0 + \frac{3}{4} \beta^2 R_0^2 \\ b_0 &= \frac{5}{4} \gamma^2 + \frac{5}{4} \beta \gamma R_0 + \frac{5}{16} \beta^2 R_0^2 \end{aligned} \quad (D.10)$$

Hierbei ist (siehe (D.2))

$$\beta = 2\mu z_1 z_2 e^2 ; \quad \gamma = k^2 K(K+1) \quad (D.11)$$

(1) Für große Drehimpulse ist $\gamma^2 \gg \beta \gamma R_0$, also auch $\gamma^2 \gg \beta^2 R_0^2$, und somit wird aus (D.9), indem wir in (D.10) nur Terme $\sim \gamma^2$ mitnehmen:

$$\left(8 \frac{\gamma}{k^2} + 16 \right) \xi^3 - \frac{39}{4} \xi^2 + \frac{9}{4} \xi - \frac{5}{4} = 0 \quad (D.12)$$

Diese Gleichung hat eine Lösung von der Größenordnung $\xi \sim (\gamma/k^2)^{1/3}$. Dies sieht man, wenn man $\rho^3 = \frac{\gamma}{k^2} \xi^3 = \tilde{\gamma} \xi^3$ definiert und deshalb (D.12) umformt zu

$$\left(8 + \frac{16}{\tilde{\gamma}} \right) \rho^3 - \frac{39}{4 \tilde{\gamma}^{1/3}} \rho^2 + \frac{9}{4 \tilde{\gamma}^{1/3}} \rho - \frac{5}{4} = 0 \quad (D.13)$$

In niedrigster Ordnung von $\tilde{\gamma}^{-1/3}$ folgt daraus

$$\rho^3 = \frac{5}{32} \Rightarrow \xi = \left(\frac{5}{32}\right)^{1/3} \tilde{\gamma}^{-1/3} \quad (\text{D.14})$$

d. h. ξ geht $K^{-1/3}$. Die WKB-Näherung ist deshalb gut für

$$\frac{R-R_0}{R_0} > 0.53 K^{-1/3} \quad (K \gg 1) \quad (\text{D.15})$$

(2) Für kleine Drehimpulse ist $\tilde{\gamma} \approx 0$, $R_0 \approx \frac{\beta}{\alpha}$ (siehe (D.2)), und (D.9) wird zu

$$\left(\frac{5}{4} + \frac{\beta^2}{\alpha^2 \hbar^2}\right) \xi^3 - \frac{9}{8} \xi^2 + \frac{3}{4} \xi = \frac{5}{16} \quad (\text{D.16})$$

Die Größe

$$\frac{\beta^2}{\alpha^2 \hbar^2} = 4 \frac{(z_1 z_2 e^2)^2}{2E/\mu \hbar^2} = 4 \chi^2 \quad (\text{D.17})$$

definiert den Sommerfeldparameter (α =Feinstrukturkonstante)

$$\chi = \frac{z_1 z_2 e^2}{\hbar \sqrt{2E/\mu}} \approx \frac{z_1 z_2 e^2}{\hbar v} = \frac{z_1 z_2 \alpha}{v/c} \quad (\text{D.18})$$

(D.16) lautet also

$$(5 + 16 \chi^2) \xi^3 - \frac{9}{2} \xi^2 + 3 \xi = \frac{5}{4} \quad (\text{D.19})$$

Dies läßt sich für große χ analog zu (D.12) lösen. Wir erhalten

$$\xi \approx \frac{5^{1/3}}{4} \chi^{-1/3} \quad (\text{D.20})$$

Deshalb ist die WKB-Näherung gut, solange $\chi \gg 1$ und

$$\frac{R-R_0}{R_0} > 0.42 \chi^{-1/3} \quad (K \text{ klein}) \quad (\text{D.21})$$

ist.

E. Berechnung der Matrixelemente $\vec{A}_{mn}$

In den bisherigen Rechnungen zur Bestimmung von K-Loch-Amplituden, Positronenquerschnitten, etc. [15,17,51] wurden die molekularen Wellenfunktionen nach den Winkелеigenfunktionen des Diracoperators [43,55] entwickelt:

$$\varphi_m(r) = \sum_k \psi_k^\mu(r) = \sum_k \begin{pmatrix} g_k(r) \chi_k^\mu(\vartheta, \varphi) \\ -i f_k(r) \chi_{-k}^\mu(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (\text{E.1})$$

und die Entwicklung nach einigen Termen (~ 6) abgebrochen. (Der Einfachheit halber betrachten wir hier nur den Fall eines einzelnen Elektrons.) Mit dieser Entwicklung wird $i/\hbar \vec{A}_{mn}$ zu

$$\begin{aligned} i/\hbar \vec{A}_{mn} &= -\frac{m}{\hbar^2} (\epsilon_m - \epsilon_n) \langle m | \underline{z} | n \rangle = \\ &= \frac{m}{\hbar^2} (\epsilon_n - \epsilon_m) \sum_{k_n, k_m} \left\{ g_{k_m} g_{k_n} \left[\int \chi_{k_m}^{+\mu_m} \underline{z} \chi_{k_n}^{\mu_n} d\varphi d\cos\vartheta \right] r^2 dr + \right. \\ &\quad \left. + f_{k_m} f_{k_n} \left[\int \chi_{-k_m}^{+\mu_m} \underline{z} \chi_{-k_n}^{\mu_n} d\varphi d\cos\vartheta \right] r^2 dr \right\} \quad (\text{E.2}) \end{aligned}$$

Nun ist [53]

$$\chi_{-k}^{+\mu'} \chi_{-k}^{\mu} = (-\sigma_r \chi_{k'}^{\mu'})^\dagger (-\sigma_r \chi_k^{\mu}) = \chi_{k'}^{\mu'} \sigma_r \sigma_r \chi_k^{\mu} = \chi_{k'}^{\mu'} \chi_k^{\mu} \quad (\text{E.3})$$

also

$$i/\hbar \vec{A}_{mn} = \frac{m}{\hbar^2} (\epsilon_n - \epsilon_m) \sum_{k_m, k_n} \int \left[\chi_{k_m}^{+\mu_m} \underline{z} \chi_{k_n}^{\mu_n} d\Omega \right] (g_{k_m} g_{k_n} + f_{k_m} f_{k_n}) r^2 dr =$$

$$\equiv \frac{\mu}{\hbar^2} (\epsilon_n - \epsilon_m) \sum_{k_m, k_n} \int (g_{k_m} g_{k_n} + f_{k_m} f_{k_n}) \vec{W}_{k_m k_n}^{\mu_n \mu_m}(r) r^2 dr \quad (\text{E.4})$$

Da $\underline{s}$ im allgemeinen eine komplizierte Abhängigkeit von ϑ hat (da die switching function $f(\underline{r}, R)$ eingeht), muß $\vec{W}_{k_m k_n}^{\mu_n \mu_m}(r)$ i. a. numerisch berechnet werden. Wegen der Symmetrie um die z-Achse hängt f nicht von φ ab:

$$\underline{s} = \frac{f(r, \vartheta, R) + \lambda}{2} (r - \frac{f(r, \vartheta, R) + \lambda}{4} R) \quad (\text{E.5})$$

bzw.

$$s_z = \frac{f(r, \vartheta, R) + \lambda}{2} (r \cos \vartheta - \frac{f(r, \vartheta, R) + \lambda}{4} R) \quad (\text{E.6})$$

$$s_x = \frac{f(r, \vartheta, R) + \lambda}{2} r \cos \vartheta \sin \vartheta$$

Deshalb können wir die φ -Integration analytisch durchführen. Dazu benutzen wir [53]

$$\chi_k^\mu = \sum_m C(l_k \frac{1}{2} j_k | \mu - m, m) Y_{l_k}^{\mu - m}(\vartheta, \varphi) \chi^m \quad (\text{E.7})$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \vec{W}_{k_m k_n}^{\mu_n \mu_m} &= \sum_{m_1 m_2} C(l_{k_m} \frac{1}{2} j_{k_m} | \mu_m - m_1, m_1) C(l_{k_n} \frac{1}{2} j_{k_n} | \mu_n - m_2, m_2) \underbrace{\chi_{m_1}^{+\mu_m} \chi_{m_2}^{m_2}}_{\delta_{m_1 m_2}} \\ &\quad \cdot \int Y_{l_{k_m}}^{*\mu_m - m_1} Y_{l_{k_n}}^{\mu_n - m_2} \underline{s} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &\equiv \sum_{m'} C(l_{k_m} \frac{1}{2} j_{k_m} | \mu_m - m', m') C(l_{k_n} \frac{1}{2} j_{k_n} | \mu_n - m', m') \vec{V}_{(k_m k_n k_n k_m m'; r)} \quad (\text{E.8}) \end{aligned}$$

Hierbei ist

$$V_z = \int Y_{l_{k_m}}^{*\mu_m - m'} Y_{l_{k_n}}^{\mu_n - m'} \frac{f + \lambda}{2} (r \cos \vartheta - \frac{f + \lambda}{4} R) d\cos \vartheta d\varphi =$$

$$= \frac{1}{2} \delta_{\mu_n, \mu_n} \sqrt{(2\ell_{k_n}+1)(2\ell_{k_n}+1)} \sqrt{\frac{(\ell_{k_n}-\mu_n+\mu')!(\ell_{k_n}-\mu_n+\mu')!}{(\ell_{k_n}+\mu_n-\mu')!(\ell_{k_n}+\mu_n-\mu')!}} * \\ * \int_{-1}^1 P_{\ell_{k_n}}^{\mu_n-\mu'}(x) P_{\ell_{k_n}}^{\mu_n-\mu'}(x) \frac{f(r,x)+\lambda}{2} \left(r x - \frac{f(r,x)+\lambda}{4} R \right) dx \quad (E.9)$$

$$V_x = \frac{1}{4} \delta_{\mu_n, \mu_n \pm 1} \sqrt{(2\ell_{k_n}+1)(2\ell_{k_n}+1)} \sqrt{\frac{(\ell_{k_n}-\mu_n \mp 1 + \mu')!(\ell_{k_n}-\mu_n \mp 1 + \mu')!}{(\ell_{k_n}+\mu_n \pm 1 - \mu')!(\ell_{k_n}+\mu_n \pm 1 - \mu')!}} * \\ * \int P_{\ell_{k_n}}^{\mu_n-\mu'}(x) P_{\ell_{k_n}}^{\mu_n \pm 1 - \mu'}(x) r \frac{f(r,x)+\lambda}{2} \sqrt{1-x^2} dx \quad (E.10)$$

Dabei wurde

$$Y_{\ell}^{\mu}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-\mu)!}{(\ell+\mu)!}} P_{\ell}^{\mu}(\cos\vartheta) e^{i\mu\varphi} \quad (E.11)$$

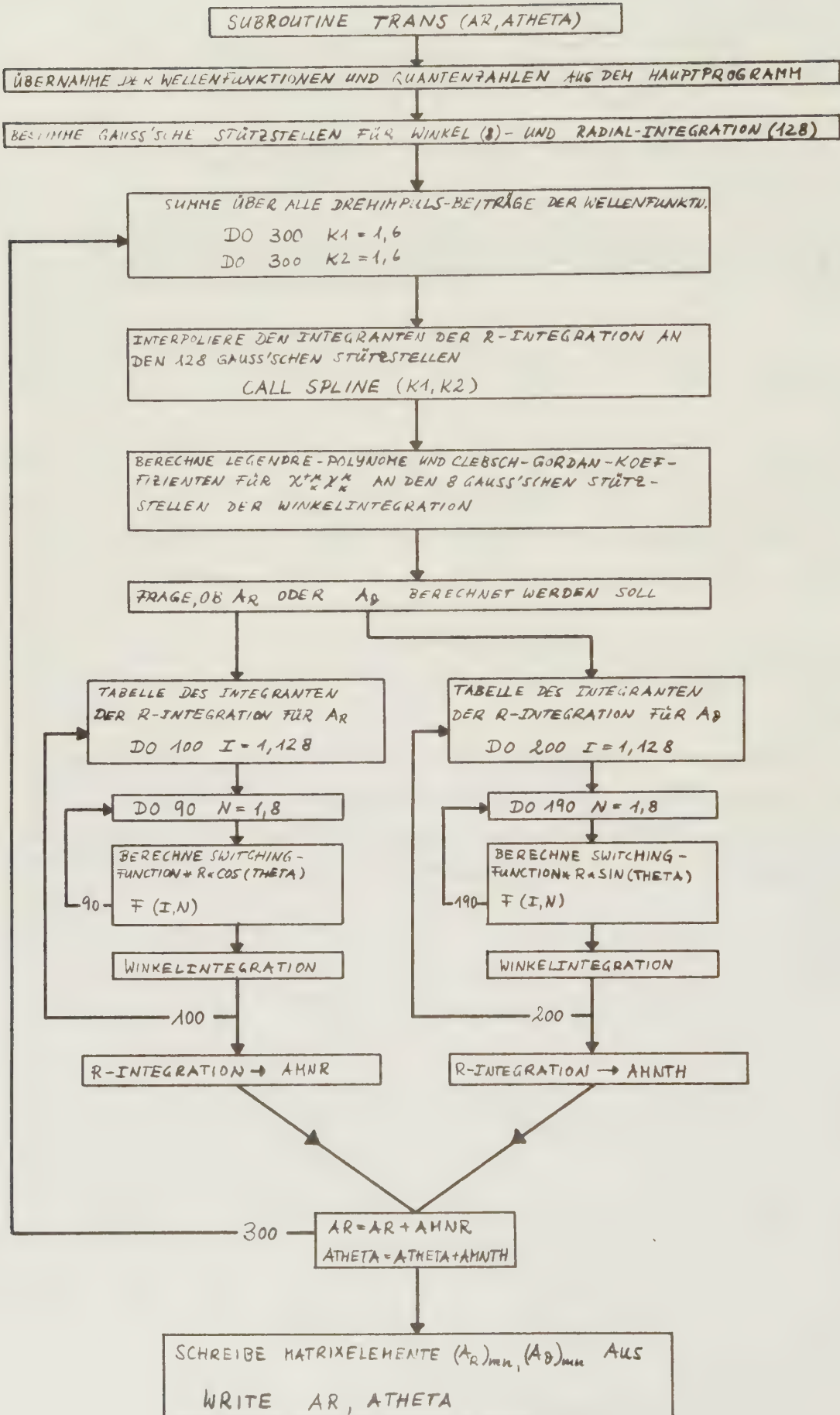
benutzt. (Genau genommen sind (E.9/10) nur richtig für $\mu_n - m' \geq 0, \mu_n - m \geq 0$. Falls dies nicht erfüllt ist, muß man

$$P_{\ell}^{-\mu}(x) = (-1)^{\mu} \frac{(\ell-\mu)!}{(\ell+\mu)!} P_{\ell}^{\mu}(x) \quad (E.12)$$

anwenden.)

(E.9/10) zeigen, daß $A_{\mu_n}^{\ell}$ diagonal in Λ_n, λ_n ist und $A_{\mu_n}^x$ nur für $\Lambda_n = \Lambda_n \pm 1$ beiträgt. Das letzte Ergebnis wurde in Anhang C (C.10) benutzt.

Es folgt ein Flußdiagramm des Computerprogramms, mit welchem die Translationsmatrixelemente von mir berechnet wurden.



F. Das Verhalten der korrigierten Matrixelemente für $R \rightarrow \infty$

Der Einfachheit wegen betrachten wir ein Einelektronensystem. Die molekulare Basis besteht dann aus Lösungen von

$$(\underline{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta u_0 + V^e A + V^e B) \varphi_m(r, R) = \epsilon_m(R) \varphi_m(r, R) \quad (F.1)$$

Eine atomare Basis um Kern A wird definiert durch

$$(\underline{\alpha} \cdot \hat{p}_A + \beta u_0 + V^e A(r_A)) \varphi_n^A(r_A) = \epsilon_n^A \varphi_n(r_A) \quad (F.2)$$

Analog können wir eine atomare Basis um Kern B konstruieren.

(F.1) kann umgeschrieben werden in

$$\{ [\underline{\alpha} \cdot \hat{p}_A + \beta u_0 + V^e A] + (V^e B + \underline{\alpha} \cdot (\hat{p} - \hat{p}_A)) \} \varphi_m(r, R) = \epsilon_m(R) \varphi_m(r, R) \quad (F.3)$$

was weit draußen, wo $V^e B$ klein ist ($\underline{\alpha} \cdot (\hat{p} - \hat{p}_A)$ ist sowieso nach den Rechnungen in Kapitel II von der Größenordnung m/μ relativ zu $\underline{\alpha} \cdot \hat{p}$), eine Störungsentwicklung erlaubt:

$$\varphi_m(r, R) = \varphi_m^A(r_A) + \sum_{n \neq m} \frac{\langle \varphi_n^A | V^e B + \underline{\alpha} \cdot (\hat{p} - \hat{p}_A) | \varphi_m^A \rangle}{\epsilon_m^A - \epsilon_n^A} \varphi_n^A(r_A) \quad (F.4)$$

Setzen wir diese Entwicklung in das korrigierte Matrixelement ein, so erhalten wir wegen

$$(\hat{P} + \hat{A}) \varphi_m^A = 0 + O\left(\frac{m}{\mu} \text{grad } f\right) \quad (F.5)$$

die Formel

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n(r, R) | \hat{P} + \hat{A} | \varphi_m(r, R) \rangle &\cong \sum_{l \neq m} \langle \varphi_l(r, R) | (\hat{P} + \hat{A})^* \\ &\times \frac{\langle \varphi_l^A | V^e B + \underline{\alpha} \cdot (\hat{p} - \hat{p}_A) | \varphi_m^A \rangle}{\epsilon_m^A - \epsilon_l^A} | \varphi_l^A(r_A) \rangle \cong \end{aligned} \quad (F.6)$$

$$\cong \sum_{l \neq m} \langle \varphi_n(\underline{r}, R) | \varphi_l^A(\underline{r}_A) \rangle (\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}) \frac{\langle \varphi_l^A | V^{eB} + \underline{\alpha} \cdot (\hat{\underline{p}} - \hat{\underline{p}}_A) | \varphi_m^A \rangle}{\epsilon_m^A - \epsilon_l^A} \quad (\text{F.7})$$

In (F.7) wirkt der Differentialoperator $\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}$ nur noch auf das nachfolgende Matrixelement. Indem wir nochmals (F.4) verwenden, erhalten wir schließlich

$$\langle n | \hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}} | m \rangle \cong \sum_{l \neq m} \langle n | l, A \rangle \frac{1}{\epsilon_m^A - \epsilon_l^A} \langle l, A | (\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}) V^{eB} + (\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}) [\underline{\alpha} \cdot (\hat{\underline{p}} - \hat{\underline{p}}_A)] | m, A \rangle \quad (\text{F.8})$$

Hierin vernachlässigen wir das Matrixelement von $(\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}) [\underline{\alpha} \cdot (\hat{\underline{p}} - \hat{\underline{p}}_A)]$, das um m^2/μ^2 kleiner ist als der Erwartungswert von $\underline{\alpha} \cdot \hat{\underline{p}}$. Für die Wellenfunktion $\langle n |$ gibt es nun zwei Möglichkeiten:

(1) $\varphi_n(\underline{r}, R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \varphi_n^A(\underline{r}_A)$. In diesem Fall ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie

$$\langle n | \hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}} | m \rangle \cong \frac{\langle n, A | (\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}) V^{eB} | m, A \rangle}{\epsilon_m^A - \epsilon_n^A} \quad (\text{F.9})$$

(2) $\varphi_n(\underline{r}, R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \varphi_n^B(\underline{r}_B)$. Dann erhalten wir

$$\langle n | \hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}} | m \rangle \cong \sum_{l \neq m} \langle n, B | l, A \rangle \frac{\langle l, A | (\hat{\underline{P}} + \hat{\underline{A}}) V^{eB} | m, A \rangle}{\epsilon_m^A - \epsilon_l^A} \quad (\text{F.10})$$

In beiden Fällen spielen Matrixelemente der Form (F.9) eine Rolle, die gleich genauer untersucht werden. Im Fall (2) ist auch der Überlapp der beiden atomaren Zustände $\langle n, B | l, A \rangle$ wichtig, der bei einem bestimmten R-Wert ziemlich abrupt verschwinden wird, weil sich dort die exponentiell abfallenden Schwänze der beiden Wellenfunktionen nicht mehr überlappen. Welcher R-Wert das sein wird, hängt von der Quantenzahl l des Zwischenzustandes ab. Falls in der Summe (F.10) auch Anregungen in Zustände mit hohen Quantenzahlen l stattfinden (die ja weit ausgedehnt sein können), mag dieser kritische R-Wert auch sehr groß sein.

Studieren wir nun die Formel (F.9) genauer. Wir ersetzen $\hat{\underline{p}} + \hat{\underline{A}}$ durch $\hat{\underline{p}}_{AB}$, was bis auf Korrekturen der Ordnung $\frac{u}{\mu}$ grad f richtig ist (denn die Ersetzung entspricht der Annahme $f(\underline{r}, \underline{R}) = \text{const.} = f_{AB}$). Wegen

$$V^{eB}(r_B) = -\frac{Z_B e^2}{r_B} = -\frac{Z_B e^2}{|\underline{r}_A - \underline{R}|} = -\frac{Z_B e^2}{|\underline{r}_A - \underline{R}_{AB}|} + O\left(\frac{u}{\mu}\right) \quad (\text{F.11})$$

erhalten wir bis auf kleine Korrekturen, sobald die Atome sich getrennt haben ($R_{AB} > r_A$)

$$V^{eB}(r_B) \approx -Z_B e^2 \sum_l \frac{(-1)^l r_A^l}{R_{AB}^{l+1}} P_l(\cos \vartheta) \quad (\text{F.12})$$

Wenden wir darauf $\hat{\underline{p}}_{AB}$ an, so ergibt sich für große R_{AB} als dominanter Beitrag der Dipolterm, und wir finden

$$(\text{F.9}) \rightarrow \frac{2 Z_B e^2}{\epsilon_m^A - \epsilon_u^A} \frac{R_{AB}}{R_{AB}^4} \langle u, A | r_A \cos \vartheta | m, A \rangle \quad (\text{F.13})$$

Für (F.10) ergibt sich genauso

$$(\text{F.10}) \rightarrow \frac{2 Z_B e^2 R_{AB}}{R_{AB}^4} \sum_{l+m} \langle u, B | r, A \rangle \frac{\langle l, A | r_A \cos \vartheta | m, A \rangle}{\epsilon_m^A - \epsilon_l^A} \quad (\text{F.14})$$

Dies zeigt, daß die korrigierten Matrixelemente für sehr große Kernabstände mindestens wie $1/R^3$ abfallen. Der Proportionalitätsfaktor ist durch die atomaren Dipolmatrixelemente innerhalb der getrennten Atome gegeben. Die Güte des $1/R^3$ -Verhaltens wird durch den Grad bestimmt, in welchem die Atome bereits wirklich separiert sind.

X. Literatur

- (1) U.Fano, W.Lichten, Phys.Rev.Lett. 14 (1965) 627
- (2) B.Müller, W.Greiner, Z.Naturf. 31a (1976) 1
- (3) W.Betz, G.Soff, B.Müller and W.Greiner, Phys.Rev.Lett. 37 (1974) 1046
G.Soff, J.Reinhardt and W.Betz, Physica Scripta 17 (1978) 417
- (4) W.E.Meyerhof, T.K.Saylor, S.M.Lazarus, W.A.Little, B.B.Triplett and L.F.Chase, Phys.Rev.Lett. 30 (1973) 1279
- (5) J.S.Greenberg, C.K.Davis and P.Vincent, Phys.Rev.Lett. 33 (1974) 473
- (6) G.Kraft, P.H.Mokler and H.J.Stein, Phys.Rev.Lett. 33 (1974) 476
- (7) W.Wölfli, Ch.Stoller, G.Bonani, M.Suter and M.Stöckli, Nuov.Cim.Lett. 14 (1975) 577
Ch.Stoller, W.Wölfli, G.Bonani, M.Stöckli and M.Suter, J.Phys. B10 (1977) L347
Ch.Stoller, W.Wölfli, G.Bonani, E.Morenzoni and M.Stöckli, Z.Phys. A287 (1978) 33
- (8) B.Müller and W.Greiner, Phys.Rev.Lett. 33 (1974) 469
B.Müller, R.K.Smith and W.Greiner, Phys.Lett. 49B (1974) 219
- (9) J.Kirsch, W.Betz, J.Reinhardt, G.Soff, B.Müller, W.Greiner, Phys.Lett. 72B (1978) 298
- (10) W.Pieper and W.Greiner, Z.Phys. 218 (1969) 327
- (11) V.S.Popov, JETP 32 (1971) 526
- (12) B.Müller, J.Rafelski, W.Greiner, Z.Phys. 257 (1972) 62 und 183
- (13) J.Reinhardt and W.Greiner, Rep.Prog.Phys. 40 (1977) 219
- (14) B.Müller, Ann.Rev.Nucl.Science 26 (1976) 351
- (15) J.Reinhardt, V.Oberacker, B.Müller, W.Greiner and G.Soff, Proc. of the Predeal International School in Physics, Romania, 1978 (GSI-Bericht M-8-78)
- (16) G.Soff, W.Betz, G.Heligenthal, J.Kirsch, B.Müller, J.Reinhardt and W.Greiner, Fizika 9 (1977) Suppl. 4, 721

- (17) G.Soff, W.Greiner, W.Betz and B.Müller, Phys.Rev. A20 (1979) 169
- (18) J.Kirsch, W.Betz, J.Reinhardt, B.Müller, W.Greiner, G.Soff, Z.Phys A292 (1979) 227
- (19) J.Kirsch, Dissertation, Inst. für theoret. Physik Frankfurt(M), 1980
- (20) R.K.Smith, B.Müller, W.Greiner, J.Phys. B8 (1975) 75
- (21) D.R.Bates and R.McCarroll, Proc.Roy.Soc. A245 (1958) 175
- (22) S.B.Schneiderman and A.Russek, Phys.Rev. 181 (1969) 311
- (23) W.R.Thorson and J.B.Delos, Phys.Rev. A18 (1978) 117, 135
- (24) J.Y.Park, W.Scheid and W.Greiner, Phys.Rev C6 (1972) 1565
- (25) G.Terlecki, W.Scheid, H.J.Fink and W.Greiner, Phys.Rev. C18 (1978) 265
- (26) M.H.Mittleman and H.Tai, Phys.Rev A8 (1973) 1880
- (27) J.H. Van Vleck, Phys.Rev. 33 (1929) 467
- (28) R.de Kronig, "Band Spectra and Molecular Structure", Cambridge 1930
- (29) C.Gaussorgues, C.Le Sech, F.Masnou-Seeuws, R.McCarroll and A.Riera, J.Phys. B8 (1975) 239
- (30) A.R.Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton 1957, Formel (4.7.6)
- (31) A.S.Dawidow, "Quantenmechanik", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1978
- (32) W.Weizel, "Physikalische Formelsammlung III", BI 37/37a (1966), Formel (12.104)
- (33) Ref. (30), (4.1.23)
- (34) M.Abramowitz, I.A.Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", Dover 1970, Formeln (15.4.6), (15.2.1)
- (35) ibid., (22.8.1) und (22.7.15-20)
- (36) W.Schäfer, V.Oberacker und G.Soff, Nucl.Phys. A272 (1976) 493
W.Schäfer und G.Soff, Nuovo Cim. 31B (1976) 250
J.Rafelski, Phys.Rev. C13 (1976) 2086
- (37) M.S.Child, "Molecular Collision Theory", Academic Press (1974)
- (38) N. and P.O.Fröman, "JWKB Approximation", North Holland (1965)
- (39) J.B.Delos, Phys.Rev. A6 (1972) 720
- (40) Ref. (37), Kapitel 5.1

- (41) C.Gaussorgues,C.Le Sech,F.Masnou-Seeuws,R.McCarroll and A.Riera,
J.Phys. B8 (1975) 253
- (42) J.Kirsch,B.Müller and W.Greiner, "Unified Theory of Electrons and
Photons in Heavy Ion Collisions", Inst. für theoret. Physik
Frankfurt(M) 1979, preprint.
- (43) J.Rafelski,B.Müller, Phys.Rev.Lett. 36 (1976) 517
- (44) W.Greiner,B.Müller and G.Soff, Phys.Lett. 69A (1978) 27
- (45) P.T.Greenland, Theor.Chim.Acta (Berl.) 42 (1976) 273
- (46) D.I.Abramov,A.Ya.Kazakov,L.I.Ponomarev,S.Yu.Slavyanov and
L.N.Somov, J.Phys. B12 (1979) 1761
- (47) J.Reinhardt, Dissertation, Inst. für theoret. Physik Frankfurt(M),
1980
- (48) J.S.Greenberg,H.Bokemeyer,H.Ehmling,E.Grosse,D.Schwalm and F.Bosch,
Phys.Rev.Lett. 39 (1977) 1404
H.-H.Behnke,D.Liesen,S.Hagmann,P.H.Mokler and P.Armbruster,
Z.Phys. A288 (1978) 35
D.Liesen,P.Armbruster,H.-H.Behnke and S.Hagmann, Z.Phys. A288
(1978) 417
- (49) H.Bokemeyer, GSI-Report 79-4 (1979)
- (50) E.Berdermann,H.Bökemeyer,F.Bosch,M.Clemente,S.Güttner,P.Kienle,
C.Kozhuharov,H.Krimm,B.Martin,B.Povh,K.Traxel, Th.Walcher, DPG
spring meeting, Gent (1979) (Verh. DPG(VI) 14 (1979) 882)
- (51) G.Soff,B.Müller,W.Greiner, Proc. of the Predeal International
School in Physics, 1978 (GSI-Bericht M-5-78)
- (52) J.Reinhardt,W.Betz,J.Kirsch,B.Müller,W.Greiner and G.Soff,
"The Present Status of Quantumelectrodynamics of Strong
Fields", Inst. für theoret. Physik Frankfurt(M) preprint
1979, wird in den Proceedings of the XII Summer School of
Nuclear Physics, Mikolajki, Polen (1979) veröffentlicht.
- (53) E.M.Rose, "Relativistische Elektronentheorie", BI 422a und 554a
(1971)
- (54) Ref. (31), S.45; W.Greiner, "Theoretische Physik", Band 4 (1978)
- (55) W.Betz, Diplomarbeit, Inst. für theoret. Physik Frankfurt(M), 1976
- (56) E.Merzbacher, "Quantum Mechanics", Wiley&Sons, 1970, Kapitel 11.2

- (57) Ref. (53), Kapitel 33
- (58) I.N.Bronstein und K.A.Semendjajew, "Taschenbuch der Mathematik",
Verlag Harri Deutsch 1971
- (59) Die Idee für diesen Ansatz stammt von K.Taulbjerg, Aarhus
- (60) W.Betz, Dissertation, Inst. für theoret. Physik Frankfurt(M), 1980
- (61) W.E.Meyerhof, Phys.Rev.Lett. 31 (1973) 1341
- (62) K.Taulbjerg and J.S.Briggs, J.Phys. B8 (1975) 1895
- (63) G.Soff, private Mitteilung
- (64) J.Kirsch, private Mitteilung
- (65) B.Müller, G.Soff, W.Greiner, V.Ceausescu, Z.Phys. A285 (1978) 27
- (66) M.Kleber, J.Zwiegel, Phys.Rev. A19 (1979) 579
- (67) M.Kleber, K.Unterseer, Z.Phys. A292 (1979) 311
- (68) D.Kolb, W.-D.Sepp, B.Fricke and T.Morovic, Z.Phys. A286 (1978) 169

Lebenslauf

Ich wurde am 25. April 1955 als ältestes von sechs Kindern des Diplomingenieurs Walter Heinz und seiner Ehefrau Ortrud in Ludwigs-
hafen/Rh. geboren. Von April 1962 bis April 1965 besuchte ich die Volks-
schule in Wilhelmsfeld bei Heidelberg. Bis Juli 1967 ging ich auf das
Bunsen-Gymnasium in Heidelberg, anschließend besuchte ich das Gymnasium
in Waldmichelbach im Odenwald, wohin wir 1967 umgezogen waren. Im Juni
1972 legte ich dort die Reifeprüfung im mathematisch-naturwissenschaft-
lichen Zweig ab. Im Wintersemester 1972/73 begann ich an der Jo-
hann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt mit dem Studium der Physik
und Mathematik. Am 11. 4. 1974 legte ich die Diplom-Vorprüfung in Physik
ab; anschließend fertigte ich am Institut für Theoretische Physik bei
Herrn Prof. Dr. W. Greiner eine Diplomarbeit über die "Zustandsgleichung
dichter und heißer Kernmaterie" an. Am 2. 2. 1978 bestand ich die
Diplom-Hauptprüfung mit Auszeichnung. Seitdem bin ich wissenschaftlicher
Assistent am Institut für Theoretische Physik der J. W. Goethe-Universi-
tät und arbeite bei Professor Greiner und Professor Müller an meiner
Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. W. Greiner; Prof. Dr. B. Müller; Prof. Dr. R. Dreizler;
Prof. Dr. W. Scheid; Prof. Dr. J. Maruhn; Prof. Dr. W. Martienssen;
Prof. Dr. J. Weidmann; Prof. Dr. F. W. Bauer; Prof. Dr. F.
Constantinescu; Prof. Dr. W. Gleissberg; Prof. Dr. Roeski; Prof. Dr.
G. Mauck; Prof. Dr. Th. Elze; Prof. Dr. E. Schopper; Prof. Dr. A.
Münster; Prof. Dr. Haug; Dr. U. E. Schröder; Dr. B. Mrowka.

Danksagung

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walter Greiner, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und für viele Denkanstöße.

Gleichermaßen dankbar bin ich Herrn Prof. Dr. Berndt Müller, der in vielen anregenden Diskussionen mit wertvollen Ratschlägen zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Herrn Wilfried Betz möchte ich für die geduldige Zusammenarbeit beim Berechnen der Matrixelemente für das Pb-Cm-System danken.

Ebenso danke ich meinen Kollegen und Freunden Johannes Kirsch, Dr. Michael Soffel, Rainer Könnecke, Dr. Horst Stöcker, Gerd Schmidt, Dr. Gerhard Soff, Dr. Jürgen Hofmann, Jürgen Theis, Peter O. Hess und Frau Nagua Abul-Naga für die langjährige freundschaftliche Zusammenarbeit und viele Anregungen.

Frau B. Utschig und Frl. G. Roth danke ich für das sorgfältige Zeichnen der Figuren und Skizzen. Herrn W. Brose bin ich für den schnellen Druck der Arbeit dankbar.

Die benötigte Computerzeit wurde vom Rechenzentrum der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Wixhausen bei Darmstadt zur Verfügung gestellt.

